école nationale supérieure du pétrole et des moteurs

A. CHAUVEL - G. LEFEBVRE - L. CASTEX

procédés de pétrochimie

caractéristiques techniques et économiques

TOME 2

publications de l'institut français du pétrole

ÉDITIONS TECHNIP

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs

Centre d'études supérieures de raffinage et de génie chimique

Procédés de pétrochimie

Caractéristiques techniques et économiques

TOME 2

Les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés

A.Chauvel
Ingénieur ENSIC, Docteur ingénieur, Professeur à l'ENSPM,
Chef du département Evaluation de l'IFP

G.Lefebvre
Docteur ès sciences physiques, Professeur à l'ENSPM,
Ingénieur principal au département Evaluation de l'IFP

L.Castex
Documentaliste à l'IFP

Préface de **P. Leprince**
Directeur
Economie et Evaluation
Relations Extérieures
Institut Français du Pétrole

1986 · 2e EDITION ENTIEREMENT REFONDUE

ÉDITIONS TECHNIP
27 rue Ginoux
75737 Paris Cédex 15

ISBN 2.7108-0484-0 (Edition complète)
ISBN 2.7108-0486-7 (Tome 2)
ISSN 0758-147X

TABLE DES MATIERES

Chapitre VII. LES OXYDES D'ETHYLENE ET DE PROPYLENE **1**

I. L'OXYDE D'ETHYLENE **1**

I.1. Le procédé à la chlorhydrine 1

I.2. Les procédés par oxydation directe 2
- I.2.1. Considérations théoriques 2
- I.2.2. Les réalisations industrielles 4
- I.2.3. Données économiques 9

I.3. Usages et producteurs 10

II. L'OXYDE DE PROPYLENE **11**

II.1. Le procédé à la chlorhydrine 11

II.2. Les procédés électrochimiques 13

II.3. Les procédés d'oxydation directe 14

II.4. Les procédés d'oxydation à l'aide de composés peroxydiques 14
- II.4.1. Le principe de l'intervention de ces composés 14
- II.4.2. Les techniques utilisant les hydrocarbures 15
- II.4.3. Les techniques utilisant les peracides ou l'eau oxygénée .. 19

II.5. Données économiques 22

II.6. Usages et producteurs 23

III. L'ETHYLENEGLYCOL **24**

III.1. La synthèse de l'éthylèneglycol par hydratation de l'oxyde d'éthylène 24

III.2. Les autres procédés d'obtention de l'éthylèneglycol 26

III.3. Données économiques 27

III.4. Usages et producteurs 28

IV. LE PROPYLENEGLYCOL **29**

IV.1. La synthèse du propylèneglycol par hydratation de l'oxyde de propylène 29

IV.2. Les autres procédés d'obtention du propylèneglycol 29

IV.3. Données économiques 31

IV.4. Usages et producteurs 31

Chapitre VIII. LES DERIVES ACETIQUES **33**

I. L'ACETALDEHYDE **33**

I.1. La synthèse de l'acétaldéhyde par déshydrogénation ou oxydation partielle en phase vapeur de l'éthanol 33
I.1.1. L'oxydation de l'éthanol 33
I.1.2. La déshydrogénation de l'éthanol 35

I.2. La synthèse de l'acétaldéhyde par hydratation de l'acétylène 36

I.3. La synthèse de l'acétaldéhyde par oxydation des hydrocarbures saturés 38

I.4. La synthèse de l'acétaldéhyde par oxydation en phase liquide de l'éthylène (procédé Wacker-Hoechst) 39
I.4.1. Le principe 39
I.4.2. La mise en œuvre industrielle 41

I.5. Les autres modes industriels d'obtention de l'acétaldéhyde 43

I.6. Données économiques 45

I.7. Usages et producteurs 46

II. L'ACIDE ACETIQUE **47**

II.1. La synthèse de l'acide acétique par oxydation en phase liquide de l'acétaldéhyde 47
II.1.1. Le principe 47
II.1.2. La mise en œuvre industrielle 48

II.2. La production d'acide acétique par oxydation des hydrocarbures ... 50
II.2.1. L'oxydation des hydrocarbures paraffiniques 50
II.2.2. L'oxydation des hydrocarbures oléfiniques 54

II.3. La synthèse de l'acide acétique par carbonylation du méthanol 58
II.3.1. Le principe 58
II.3.2. La mise en œuvre industrielle 59

II.4. Les autres voies industrielles d'obtention de l'acide acétique 62

II.5. Données économiques 62

II.6. Usages et producteurs 65

III. L'ANHYDRIDE ACETIQUE **65**

III.1. La production d'anhydride acétique à partir d'acide acétique seul .. 65
III.1.1. Le principe 65
III.1.2. La mise en œuvre industrielle 66

III.2. La production d'anhydride acétique à partir d'acétone et d'acide acétique 68
III.2.1. Le principe 68
III.2.2. La mise en œuvre industrielle 69

III.3. La production d'anhydride acétique par oxydation de l'acétaldéhyde 71
III.3.1. Le principe 71
III.3.2. La mise en œuvre industrielle 72
III.4. Les autres modes industriels d'obtention de l'anhydride acétique ... 74
III.5. Données économiques 75
III.6. Usages et producteurs 76

Chapitre IX. LES ALCOOLS 77

I. L'ETHANOL 77

I.1. La synthèse de l'éthanol par hydratation indirecte de l'éthylène 77
I.2. La synthèse de l'éthanol par hydratation directe de l'éthylène 79
I.3. La production d'éthanol anhydre 81
I.4. Données économiques 82
I.5. Usages et producteurs 82

II. L'ISOPROPANOL 85

II.1. La synthèse de l'isopropanol par estérification du propylène et hydrolyse 85
II.2. La synthèse de l'isopropanol par hydratation catalytique du propylène 87
II.3. Données économiques 88
II.4. Usages et producteurs 89

III. LES BUTANOLS 90

III.1. Le butanol-1 (butanol normal primaire) 90
III.1.1. La synthèse du butanol-1 par condensation de l'acétaldéhyde 90
III.1.2. La synthèse du butanol-1 par hydroformylation appliquée au propylène 91
III.1.3. L'obtention du butanol-1 par fermentation acétonobutylique 95
III.1.4. Données économiques 95
III.1.5. Usages et producteurs 95
III.2. Le butanol secondaire ou butanol-2 99
III.3. Le butanol tertiaire ou alcool butylique tertiaire 99

IV. LES ALCOOLS SUPERIEURS 100

IV.1. La synthèse des alcools supérieurs par oxydation des paraffines 101
IV.2. La synthèse des alcools supérieurs par hydroformylation des oléfines 101
IV.2.1. La synthèse de l'éthyl-2 hexanol 102
IV.2.2. Le procédé Aldox 103
IV.2.3. La synthèse Oxo appliquée aux oléfines lourdes 105

IV.3. La synthèse des alcools supérieurs par oligomérisation de l'éthylène. Le procédé Alfol ... 105
IV.3.1. Le principe ... 105
IV.3.2. La réalisation industrielle ... 107
IV.4. Données économiques ... 109
IV.5. Usages et producteurs ... 111

Chapitre X. LE PHENOL, L'ACETONE ET LE METHYLETHYLCETONE **115**

I. LE PHENOL ... **115**

I.1. La synthèse du phénol par sulfonation du benzène ... 116
I.2. La procédé Dow de synthèse du phénol par chloration du benzène ... 118
I.3. La synthèse du phénol par oxychloration du benzène ... 119
I.3.1. Le procédé Hooker-Raschig ... 119
I.3.2. Le procédé Gulf ... 121
I.4. La voie au cumène ... 122
I.4.1. L'alkylation du benzène par le propylène en isopropylbenzène (cumène) ... 123
I.4.2. La transformation du cumène en phénol et acétone ... 127
I.5. La synthèse du phénol par oxydation du toluène ... 131
I.5.1. L'oxydation du toluène en acide benzoïque ... 131
I.5.2. La conversion catalytique de l'acide benzoïque en phénol ... 134
I.6. Les autres voies industrielles d'obtention du phénol ... 137
I.6.1. L'oxydation du cyclohexane ... 137
I.6.2. L'acétoxylation du benzène ... 138
I.6.3. Les procédés d'oxydation directe du benzène ... 139
I.6.4. Le traitement des goudrons de houille ... 139
I.7. Données économiques ... 141
I.8. Usages et producteurs ... 141

II. L'ACETONE ... **142**

II.1. La production d'acétone par déshydrogénation de l'isopropanol ... 143
II.1.1. Le principe ... 143
II.1.2. La mise en œuvre industrielle ... 145
II.2. La production d'acétone par oxydation de l'isopropanol (procédé Shell) 148
II.3. La production d'acétone par oxydation directe du propylène (procédé Hoechst-Wacker) ... 149
II.3.1. Le principe ... 149
II.3.2. La mise en œuvre industrielle ... 151
II.4. Données économiques ... 152
II.5. Usages et producteurs ... 153

III. LA METHYLETHYLCETONE **154**

III.1. Les procédés de synthèse de la méthyléthylcétone 154
III.1.1. Technologies déjà industrialisées 154
III.1.2. Technologies potentiellement commercialisables 154

III.2. Données économiques 156

III.3. Usages et producteurs 156

Chapitre XI. LES MONOMERES VINYLIQUES **157**

I. L'ACETATE DE VINYLE **157**

I.1. La production d'acétate de vinyle à partir d'acétylène 158
I.1.1. Le principe 158
I.1.2. La mise en œuvre industrielle 159

I.2. La production d'acétate de vinyle à partir d'éthylène 161
I.2.1. Les procédés en phase liquide (Hoechst, I.C.I.) 161
I.2.2. Les procédés en phase vapeur (Bayer-Hoechst, U.S.I. Chemicals) 163

I.3. Les autres voies industrielles d'obtention de l'acétate de vinyle 166

I.4. Données économiques 168

I.5. Usages et producteurs 168

II. LE CHLORURE DE VINYLE **170**

II.1. La production de chlorure de vinyle par addition d'acide chlorhydrique à l'acétylène 171
II.1.1. Le principe 171
II.1.2. La mise en œuvre industrielle 173

II.2. La production de chlorure de vinyle par chloration de l'éthylène et craquage du dichloréthane formé 174
II.2.1. La fabrication du dichloréthane par chloration de l'éthylène 174
II.2.2. La production du chlorure de vinyle par craquage du dichloréthane 178

II.3. La production de chlorure de vinyle conjointement à partir d'acétylène et d'éthylène dans des schémas ou procédés dits balancés 181
II.3.1. Les principales situations rencontrées industriellement 181
II.3.2. Le procédé Kureha 183

II.4. La production de chlorure de vinyle par oxychloration 186
II.4.1. Les procédés intégrant la retransformation de l'acide chlorhydrique en chlore 186
II.4.2. Les procédés d'oxychloration 187

II.5. La production de chlore 198
II.5.1. L'importance du chlore en pétrochimie 198
II.5.2. Aspects technologiques de la production du chlore par électrolyse du chlorure de sodium 199

II.6. Les autres voies en développement 207
II.6.1. La production de chlorure de vinyle par oxychloration de l'éthane 207
II.6.2. La chloration de l'éthylène au moyen de chlore obtenu par voie chimique 208

II.7. Données économiques 209

II.8. Usages et producteurs 211

III. L'ACIDE ACRYLIQUE. LES ACRYLATES. LES METHACRYLATES 213

III.1. L'acide acrylique 213
III.1.1. L'obtention d'acide acrylique par oxydation du propylène . 214
III.1.2. Les autres voies industrielles d'obtention de l'acide acrylique 218

III.2. Les acrylates 219
III.2.1. La production d'acrylates par estérification de l'acide acrylique 220
III.2.2. La production d'acrylates à partir de la cyanhydrine d'éthylène 222
III.2.3. La production d'acrylates à partir d'acétylène 223
III.2.4. La production d'acrylates à partir du cétène et du formol . 226
III.2.5. La production d'acrylates à partir d'acrylonitrile 226
III.2.6. La production d'acrylates de masses moléculaires élevées . 229

III.3. Les méthacrylates 229
III.3.1. L'obtention de méthacrylate de méthyle à partir d'acétone et d'acide cyanhydrique 230
III.3.2. L'obtention de méthacrylate de méthyle à partir d'alcool butylique tertiaire 235
III.3.3. Les principales voies d'obtention du méthacrylate de méthyle en développement 240

III.4. Données économiques 244

III.5. Usages et producteurs 244

IV. L'ACRYLONITRILE 247

IV.1. La production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène 247
IV.1.1. Le principe de la transformation 248
IV.1.2. Les réalisations industrielles 253

IV.2. Les autres voies industrielles d'obtention de l'acrylonitrile 257
IV.2.1. Les anciens procédés 257
IV.2.2. Les procédés en développement 259

IV.3. Données économiques 259

IV.4. Usages et producteurs 260

Chapitre XII. LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYAMIDES **263**

I. LA PRODUCTION DE NYLON 6-6. L'ACIDE ADIPIQUE ET L'HEXAMETHYLENE DIAMINE **264**

I.1. Le cyclohexane 265
I.1.1. L'hydrogénation du benzène 266
I.1.2. Données économiques 270
I.1.3. Usages et producteurs 270

I.2. L'acide adipique 272
I.2.1. La production d'acide adipique à partir de phénol 272
I.2.2. La production d'acide adipique à partir de cyclohexane 273
I.2.3. Les autres procédés industriels en cours de développement 275
I.2.4. Données économiques 277
I.2.5. Usages et producteurs 277

I.3. L'adiponitrile 278
I.3.1. La production d'adiponitrile à partir d'acide adipique 279
I.3.2. La production d'adiponitrile à partir de butadiène 279
I.3.3. La production d'adiponitrile à partir d'acrylonitrile 282

I.4. L'hexaméthylène diamine 287
I.4.1. Les procédés d'hydrogénation de l'adiponitrile 287
I.4.2. Les procédés passant par l'intermédiaire de l'hexanediol-1,6 289
I.4.3. Données économiques 289
I.4.4. Usages et producteurs 289

II. LA PRODUCTION DE NYLON 6. LE CAPROLACTAME **291**

II.1. Les procédés d'obtention du caprolactame à partir de phénol et de cyclohexane 292
II.1.1. L'obtention de la cyclohexanone 294
II.1.2. La préparation de l'hydroxylamine 295
II.1.3. L'oximation de la cyclohexanone 297
II.1.4. La transposition de Beckmann 299
II.1.5. La coproduction de sulfate d'ammonium 301
II.1.6. La synthèse directe de l'oxime par photonitrosation du cyclohexane 302

II.2. Le procédé Snia Viscosa d'obtention du caprolactame à partir de toluène 305
II.2.1. L'oxydation du toluène en acide benzoïque 305
II.2.2. L'hydrogénation de l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque 305
II.2.3. La transformation de l'acide hexahydrobenzoïque en caprolactame 305
II.2.4. Les améliorations technologiques 307

II.3. Les autres procédés industriels d'obtention du caprolactame 307

II.4. Données économiques 308

II.5. Usages et producteurs 308

III. LA PRODUCTION DE NYLON 11. L'ACIDE AMINO-11 UNDECANOIQUE **310**

III.1. Les étapes successives de la fabrication de l'acide amino-11 undécanoïque 311
III.1.1. La transestérification de l'huile brute 311
III.1.2. La pyrolyse de l'ester méthylique 311
III.1.3. L'hydrolyse de l'undécénoate de méthyle 314
III.1.4. La bromuration de l'acide undécénoïque 314
III.1.5. L'amination de l'acide bromo-11 undécanoïque 315

III.2. Données économiques 315

IV. LA PRODUCTION DE NYLON 12. LE LAURYLLACTAME **316**

IV.1. La cyclotrimérisation du butadiène 316

IV.2. L'hydrogénation du cyclododécatriène 318

IV.3. La synthèse du lauryllactame 318
IV.3.1. Le procédé Hüls 318
IV.3.2. Le procédé Ato Chimie 320

IV.4. Les autres voies industrielles d'obtention du lauryllactame 321
IV.4.1. Les procédés Snia Viscosa 321
IV.4.2. Le procédé Ube 322

IV.5. Données économiques 323

Chapitre XIII. LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYESTERS **325**

I. LE TEREPHTALATE DE DIMETHYLE ET L'ACIDE TEREPHTALIQUE **325**

I.1. L'obtention de téréphtalate de diméthyle et d'acide téréphtalique à partir de p-xylène 326
I.1.1. L'oxydation nitrique du p-xylène 326
I.1.2. Le procédé Witten 327
I.1.3. Le procédé Amoco 329
I.1.4. Les autres techniques d'oxydation directe du p-xylène 332
I.1.5. Les autres techniques de transformation du p-xylène 333

I.2. L'obtention d'acide téréphtalique à partir d'o-xylène. Le procédé Henkel I 333

I.3. L'obtention d'acide téréphtalique à partir de toluène 335
I.3.1. Le procédé Henkel II 335
I.3.2. Le procédé P.R.P. 336
I.3.3. Le procédé Mitsubishi 337

I.4. L'obtention d'acide téréphtalique à partir du charbon 339

I.5. Données économiques 339

I.6. Usages et producteurs 339

II. L'ANHYDRIDE MALEIQUE **340**

II.1. L'oxydation du benzène en phase vapeur 341
II.1.1. Le procédé Halcon (Scientific Design) 341
II.1.2. Les autres procédés 343

II.2. L'oxydation du n-butane 343

II.3. L'oxydation des n-butènes 346

II.4. La coproduction d'anhydride maléïque dans la fabrication de l'anhydride phtalique 348

II.5. La production d'acide fumarique 348

II.6. Données économiques 349

II.7. Usages et producteurs 350

III. L'ANHYDRIDE PHTALIQUE **351**

III.1. Les procédés d'oxydation en phase vapeur 351
III.1.1. Caractéristiques communes de ces procédés 351
III.1.2. Les divers types de procédés 353

III.2. L'oxydation de l'o-xylène en phase liquide 357

III.3. Données économiques 357

III.4. Usages et producteurs 358

IV. LE BUTANEDIOL-1,4 .... **359**

IV.1. Les différents procédés de synthèse 359
IV.1.1. L'éthynylation du formol 359
IV.1.2. Les procédés partant du butadiène 359
IV.1.3. Les procédés transformant l'anhydride maléïque 360
IV.1.4. Les autres voies d'obtention du butanediol-1,4 susceptibles d'être industrialisées 360

IV.2. Le procédé Reppe à partir d'acétylène 363
IV.2.1. La synthèse du butyne-2 diol-1,4 363
IV.2.2. L'hydrogénation du butyne-2 diol-1,4 365

IV.3. L'acétoxylation du butadiène 367
IV.3.1. L'acétoxylation 367
IV.3.2. L'hydrogénation 367
IV.3.3. L'hydrolyse 369

IV.4. La chloration du butadiène 369
IV.4.1. La fabrication du dichloro-1,4 butène-2 369
IV.4.2. L'hydrolyse du dichloro-1,4 butène-2 370
IV.4.3. L'hydrogénation du butène-2 diol-1,4 370

IV.5. Données économiques 370

IV.6. Usages et producteurs 370

V. LE DIMETHYLOL-1,4 CYCLOHEXANE **372**

Chapitre XIV. LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYURETHANNES **375**

I. LES PRINCIPAUX MONOMERES UTILISES INDUSTRIELLEMENT POUR LA SYNTHESE DES POLYURETHANNES **375**

I.1. Les diisocyanates 376

I.2. Les polyols 377
I.2.1. Les polyéthers-polyols 378
I.2.2. Les polyesters polyols 378
I.2.3. Les autres polyols 379

II. LA SYNTHESE DU TOLUYLENE DIISOCYANATE : T.D.I. **380**

II.1. Les voies classiques de synthèse 380
II.1.1. La nitration du toluène en dinitrotoluènes 380
II.1.2. La réduction des dinitrotoluènes en toluylènediamine 382
II.1.3. La phosgénation de la toluylènediamine 384

II.2. Les autres voies industrielles : la carbonylation directe du dinitrotoluène en T.D.I. 386

II.3. Données économiques 387

II.4. Usages et producteurs 387

III. LA SYNTHESE DU DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE : M.D.I. ET M.D.I. POLYMERE **389**

III.1. La production de l'aniline 391
III.1.1. La fabrication du nitrobenzène 391
III.1.2. La réduction du nitrobenzène en aniline 394
III.1.3. La synthèse de l'aniline par ammoniolyse du phénol 396

III.2. La synthèse du M.D.I. et du M.D.I. polymère 398
III.2.1. Les voies industrielles classiques 398
III.2.2. Le procédé Arco de carbonylation directe du nitrobenzène 401

III.3. Données économiques 405

III.4. Usages et producteurs 405

IV. LES POLYETHERS-POLYOLS **407**

IV.1. La technique de fabrication 407

IV.2. Données économiques 410

IV.3. Usages et producteurs 410

BIBLIOGRAPHIE **411**

INDEX **429**

TOME I

LE GAZ DE SYNTHESE ET SES DERIVES.
LES GRANDS INTERMEDIAIRES HYDROCARBONES

Chapitre I :
L'hydrogène, les gaz de synthèse et leurs dérivés.

Chapitre II :
Les sources d'hydrocarbures oléfiniques et aromatiques.

Chapitre III :
Le traitement des coupes C_4 et C_5 oléfiniques.

Chapitre IV :
Le traitement des essences aromatiques.

Chapitre V :
L'acétylène.

Chapitre VI :
Monomères pour la synthèse des élastomères.

Chapitre VII

LES OXYDES D'ETHYLENE ET DE PROPYLENE

I. L'OXYDE D'ETHYLENE

L'oxyde d'éthylène (d_4^{20} = 0,8697, $E_{1,013}$ = 10,7° C), synthétisé pour la première fois par Wurtz en 1859, n'a été fabriqué industriellement qu'en 1925 par Union Carbide. Son développement depuis a été considérable puisque la production aux Etats-Unis, qui était de 7 000 t/a en 1930, a dépassé 2 300 000 t/a en 1981.

Au cours de la précédente décennie, deux procédés ont été utilisés pour la production de l'oxyde d'éthylène :

– L'**oxydation indirecte** de l'éthylène, en passant par l'intermédiaire de la chlorhydrine.
– L'**oxydation directe,** par l'air ou l'oxygène.

I.1. LE PROCEDE A LA CHLORHYDRINE

Cette voie n'est pratiquement plus utilisée pour la synthèse de l'oxyde d'éthylène, mais reste appliquée à celle de l'oxyde de propylène. Les principales réactions impliquées dans le procédé sont les suivantes :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows ClOH + HCl$$

$$CH_2 = CH_2 + ClOH \rightleftarrows CH_2OH - CH_2Cl \qquad \Delta H^o_{298} = -220 \text{ kJ/mol}$$

$$HOCH_2 - CH_2Cl + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = -7 \text{ kJ/mol}$$

L'acide hypochloreux (ClOH) résultant de l'action du chlore sur l'eau est additionné à l'éthylène. La chlorhydrine obtenue est ensuite traitée à la chaux pour former l'oxyde d'éthylène.

Malgré un rendement molaire élevé par rapport à l'éthylène (80 %) et des investissements relativement faibles, ce procédé a souffert des inconvénients majeurs que sont :

- La corrosion due à l'emploi du chlore, qui entraîne des frais d'entretien élevés.
- Les coûts opératoires importants, où le prix du chlore intervient pour une grande part.
- La production fatale de chlorure de calcium, non valorisable en général, et, dans une moindre mesure, celle d'un autre sous-produit, le dichloro-1,2 éthane.

I.2. LES PROCEDES PAR OXYDATION DIRECTE

C'est à partir de brevets publiés par Lefort, en 1931, sur la synthèse de l'oxyde d'éthylène par oxydation directe, que Union Carbide, après s'être rendu acquéreur de l'invention, en assura la première réalisation industrielle en 1938. Deux ans après, en 1940, ce type de procédé représentait 10 % de la capacité totale installée à cette époque aux Etats-Unis et depuis 1973 il intervient pour la quasi-totalité des unités en opération ou en projet dans le monde.

I.2.1. Considérations théoriques

Les principales réactions impliquées sont les suivantes :

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \qquad \Delta H^o_{298} = -105 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_2 = CH_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -135 \text{ kJ/mol}$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + 5/2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -1\,225 \text{ kJ/mol}$$

Toutes ces transformations, et plus particulièrement les deux dernières qui correspondent à la combustion complète de l'éthylène et de son oxyde, sont très exothermiques et complètes dans les conditions opératoires de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. Pour orienter la transformation dans le sens de la première réaction, on doit opérer en présence d'un catalyseur métallique.

On admet généralement que son intervention s'effectuerait selon le mécanisme réactionnel suivant :

$$5\,M + 5\,O_2 \rightarrow 5\,MO_2$$

$$4\,MO_2 + 4\,CH_2 = CH_{2\,ads.} \rightarrow 4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + 4\,MO$$

$$4\,MO + CH_2 = CH_{2\,ads.} \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2O + 4\,M$$

$$2\,CO + MO_2 \rightarrow 2\,CO_2 + M$$

soit globalement :

$$5\,CH_2 = CH_2 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Cette opération suppose l'adsorption de l'éthylène à la surface du métal, ainsi que celle de l'oxygène qui s'y trouve en partie ou en totalité dissocié en atomes ; par ailleurs, elle conduit à un rendement molaire théorique maximal de 80 % susceptible d'expliquer la médiocrité apparente des performances atteintes par les procédés commerciaux.

I.2.1.1. Les catalyseurs

Tous les systèmes catalytiques industriels actuels sont à base d'**argent** déposé sur un solide peu poreux. Le support le plus utilisé est l'alumine α, mais on peut aussi employer des silico-alumines ou le carbure de silicium. La surface spécifique du support, sa porosité, la taille de ses pores ont une grande influence sur la répartition du métal en surface et, par conséquent, sur l'activité catalytique. Par ailleurs, il existe plusieurs techniques pour y fixer l'argent soit par imprégnation à partir d'une solution, soit par dépôt à partir d'une suspension. Enfin, on peut adjoindre au catalyseur un promoteur ; il s'agit le plus souvent de métaux alcalino-terreux ou alcalins ; mais d'autres ajouts métalliques ont été également préconisés. Certains dérivés organiques halogénés tels que le dichloropropane peuvent à l'état de traces (10 ppm dans la charge) augmenter la sélectivité, en diminuant l'importance des réactions parasites de combustion.

Malgré la diversité des systèmes catalytiques proposés, aucun ne permet de dépasser une sélectivité molaire de 70 % en oxyde d'éthylène avec une production de chaleur de 500 kJ/mol d'éthylène mise en œuvre.

I.2.1.2. Les matières premières

Le degré de pureté de l'éthylène utilisé comme charge n'entraîne pas de contraintes particulières, dans la mesure où les teneurs en acétylène, soufre et oxyde de carbone ne dépassent pas 2 ppm pour chacune d'elles. L'éthylène actuellement produit par vapocraquage convient très bien.

En ce qui concerne l'oxydant, on peut employer l'**air** ou l'**oxygène**, mais il apparaît que l'usage d'oxygène pur, qui évite une perte de matière première trop élevée dans les gaz de purge, présente des avantages économiques et que la quasi-totalité des unités modernes y font appel.

I.2.1.3. Les conditions opératoires

La température doit être maintenue **entre 260 et 290° C** pour obtenir le rendement optimal ; il ne faut pas dépasser cette valeur afin d'éviter les réactions de combustion qui sont de loin les plus exothermiques. A la surface du catalyseur, on enregistre des températures de 20 à 40° C supérieures.

Bien que le calcul thermodynamique montre que la pression n'a pas d'influence sur la conversion aux températures de la réaction, on choisit d'opérer sous **1,0 à 3,0.10^6 Pa abs.** afin de faciliter l'absorption ultérieure de l'oxyde d'éthylène dans l'eau.

Le rendement par passe atteint un maximum lorsque le temps de contact augmente, mais pour maintenir une sélectivité élevée, on le limite entre 1 et 4 s dans les unités industrielles.

La vitesse d'oxydation de l'éthylène est proportionnelle à la concentration en oxygène. De ce fait, le rapport air/éthylène a une influence prépondérante sur la conversion et le rendement. Cependant, sur le plan pratique, la concentration optimale en éthylène est déterminée par les limites du domaine d'inflammabilité des mélanges avec l'oxygène ou l'air et par la perte en oléfine dans les gaz de purge.

Ainsi, dans les conditions ambiantes, le mélange air-éthylène est auto-inflammable entre 3 et 28,6 % volume d'éthylène ; la limite inférieure reste sensiblement la même lorsque la température s'élève ; la limite supérieure augmente. Pour les mélanges air-oxyde d'éthylène, la limite inférieure est de 2,5 à 3 % volume d'oxyde, la limite supérieure voisine de 100 %. Afin de se situer au-dessous de 3 % volume dans les deux cas, il est nécessaire d'utiliser des diluants inertes. La présence de gaz carbonique, qui peut d'ailleurs provenir d'un recyclage des produits des réactions de combustion, permet de réduire la zone d'explosion. De plus en plus, on fait appel avec les procédés employant l'oxygène à un volant de méthane dont la capacité calorifique et la conductivité thermique sont supérieures à celles de l'azote.

I.2.2. Les réalisations industrielles.

D'une manière générale, les unités industrielles opèrent avec un catalyseur à base d'argent en lit fixe et comportent un recyclage de l'éthylène non converti. Elles comprennent deux sections principales : la synthèse de l'oxyde d'éthylène et sa purification.

Les premiers procédés utilisaient l'air comme agent oxydant (**Distillers, I.G. Farben, Scientific Design, Union Carbide**). Les usines modernes sont presque toutes alimentées à l'oxygène (**Chemische Werke-Hüls, Japan Catalytic, Scientific Design** deuxième version, **Shell, Snam Progetti**).

Le souci principal de toutes ces installations est l'évacuation efficace des calories produites au cours de la réaction. Pour cela, on opère à faible taux de conversion de l'éthylène, on recycle les produits froids et on assure un refroidissement externe du lit catalytique.

I.2.2.1. Le schéma général des unités industrielles

Le mélange d'alimentation (éthylène, oxygène et inertes) est admis dans une série de réacteurs tubulaires disposés en parallèle, après avoir été préchauffé par échange thermique avec les gaz sortants. Les tubes, dont le nombre peut être de plusieurs milliers par calandre, sont en acier inoxydable. Leur diamètre varie de 12 à 50 mm et leur longueur peut atteindre 12 m. Du kérosène ou de la tétraline circule autour d'eux et évacue les calories dégagées par la réaction. La condensation, dans une chaudière extérieure, des vapeurs de ce fluide caloporteur permet de valoriser au mieux la chaleur récupérée par la production de vapeur d'eau.

L'effluent gazeux des réacteurs est refroidi dans des échangeurs et traité à contre-courant dans des colonnes d'absorption à eau déminéralisée qui, remplies d'anneaux Raschig, fonctionnent sous pression. Le gaz issu du sommet de l'absorption contenant l'éthylène non converti est en grande partie recyclé. Une purge en continu permet d'éviter l'accumulation des inertes (principalement du gaz carbonique).

La solution aqueuse riche en oxyde d'éthylène est envoyée à la purification. Elle passe dans une colonne d'entraînement à la vapeur d'eau qui opère sous vide et sépare en tête l'oxyde d'éthylène. L'effluent aqueux qui sort en fond est recyclé à l'absorption. Il peut être traité dans une unité annexe pour récupérer le glycol qui s'y trouve. L'effluent de tête, qui contient en outre du gaz carbonique, de l'acétaldéhyde et des traces d'hydrocarbures, alimente deux colonnes à distiller en série : l'une de déshydratation ($\simeq$ 20 plateaux), l'autre de purification ($\simeq$ 50 plateaux), qui assurent la production d'oxyde d'éthylène de haute pureté à très faible teneur en acétaldéhyde. Le stockage s'effectue sous forme liquide dans des réservoirs sous pression d'azote.

Les caractéristiques des principaux procédés sont les suivantes.

I.2.2.2. Procédé Shell (Fig. VII.1)

Cette technique, commercialisée dès 1958, utilise comme matière première de l'**oxygène** à 95–100 % volume et de l'éthylène pouvant contenir jusqu'à 10 % volume de méthane. Elle couvre environ 35 % du nombre des installations existant actuellement dans le monde. Le rapport molaire entre ces deux constituants peut varier de 7 à 1, les gaz d'alimentation contenant de 10 à 40 % d'éthylène. Cette teneur élevée en oléfines permet d'avoir un mélange réactionnel qui, dans les conditions de fonctionnement, est toujours au-dessus de la limite supérieure du domaine d'inflammabilité.

La température est de l'ordre de **250–270° C**, la pression opératoire d'environ **$1{,}2.10^6$ Pa abs.** La sélectivité molaire atteint 72 % avec un taux de conversion par passe de 18 %, le rendement global étant voisin de 65 % mole. La présence d'un modérateur (dichloréthane ajouté à raison de 5 ppm dans la charge) facilite la réalisation de ces performances.

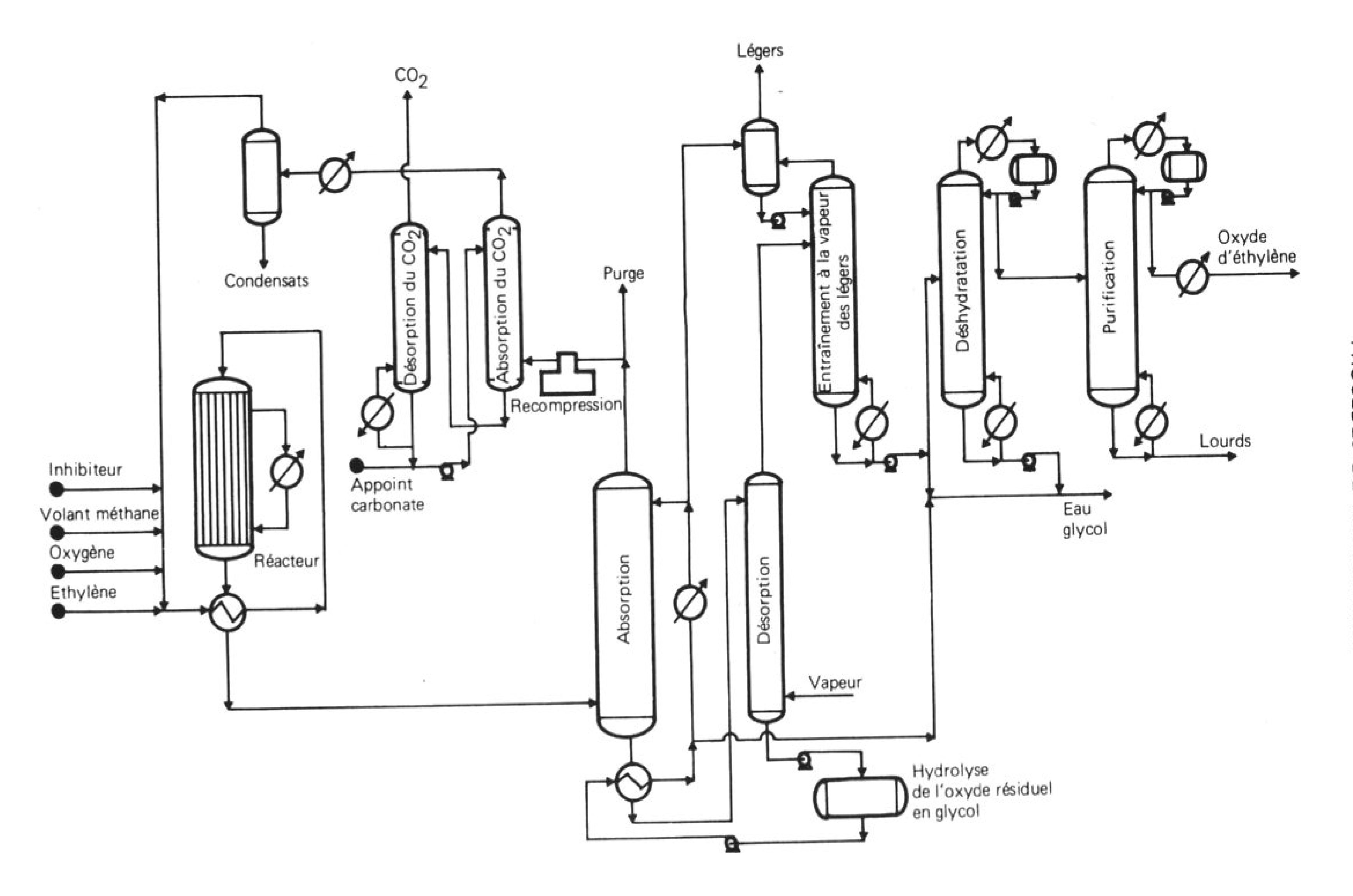


Fig. VII.1. Production d'oxyde d'éthylène par oxydation à l'oxygène. Procédé Shell.

Les réacteurs sont alimentés par un mélange d'éthylène, d'oxygène et de gaz de recyclage qui font office de diluants. Afin de diminuer la teneur en gaz carbonique de cette recirculation, on effectue une dissolution dans une solution de carbonate dipotassique.

Dans ce procédé, qui comporte ainsi une circulation fermée des inertes, la purge et, par voie de conséquence, la perte en éthylène (0,5 % de la quantité introduite) sont minimes.

I.2.2.3. Procédé Scientific Design (Fig. VII.2)

La nécessité d'opérer en présence de diluants suggère l'emploi de l'**air** comme oxydant. Mais cette méthode impose, après réaction, de rejeter la totalité des inertes introduits dans une purge, ce qui entraîne une perte importante sur l'éthylène non converti (4 à 4,5 %).

Afin de réduire cette dépense inutile de matière première, Scientific Design, dont la première unité a été commercialisée en 1953, a réalisé l'oxydation dans deux séries de réacteurs disposés en parallèle dans chacune d'elles.

Les premiers sont alimentés par un mélange d'air et d'éthylène dans un rapport molaire de 10/1 et par les gaz de recyclage qui amènent à 7 ou 8/1 la proportion $\frac{\text{air}}{C_2H_4 + \text{inertes}}$ dans le gaz de charge. Ces réacteurs fonctionnent à faible taux de conversion (25–30 %) et par suite à sélectivité molaire élevée (70 %). L'effluent, qui renferme jusqu'à 2 % volume d'oxyde et 2 à 3 % d'éthylène, est refroidi à 40° C par échange thermique avec les gaz de recyclage. Après passage dans l'absorbeur primaire, 60 % de l'effluent du réacteur sont recyclés. Le reste, additionné d'air pour ramener à 8/1 le rapport air/éthylène, est envoyé à la deuxième série de réacteurs, dits de purge, qui opèrent à conversion élevée (75–80 %) et faible sélectivité molaire (50 %). Un second absorbeur permet d'extraire à l'eau l'oxyde d'éthylène.

La température des réacteurs est comprise entre **200 et 315° C,** la pression entre **0,85 et 1,2.10^6 Pa abs.** Le rendement molaire global atteint 60 à 65 %. Scientific Design propose en outre une autre version de son procédé utilisant l'oxygène et analogue dans son principe à la technologie Shell décrite au paragraphe précédent. Ces deux options interviennent pour 55 % des unités existant actuellement dans le monde.

I.2.2.4. Les autres procédés

D'autres procédés s'apparentant aux mêmes techniques connaissent un développement industriel plus modeste. Les principaux bailleurs de licences en sont :

. Japan Catalytic Chemical Co.
. Chemische Werke Hüls.
. Snam Progetti.

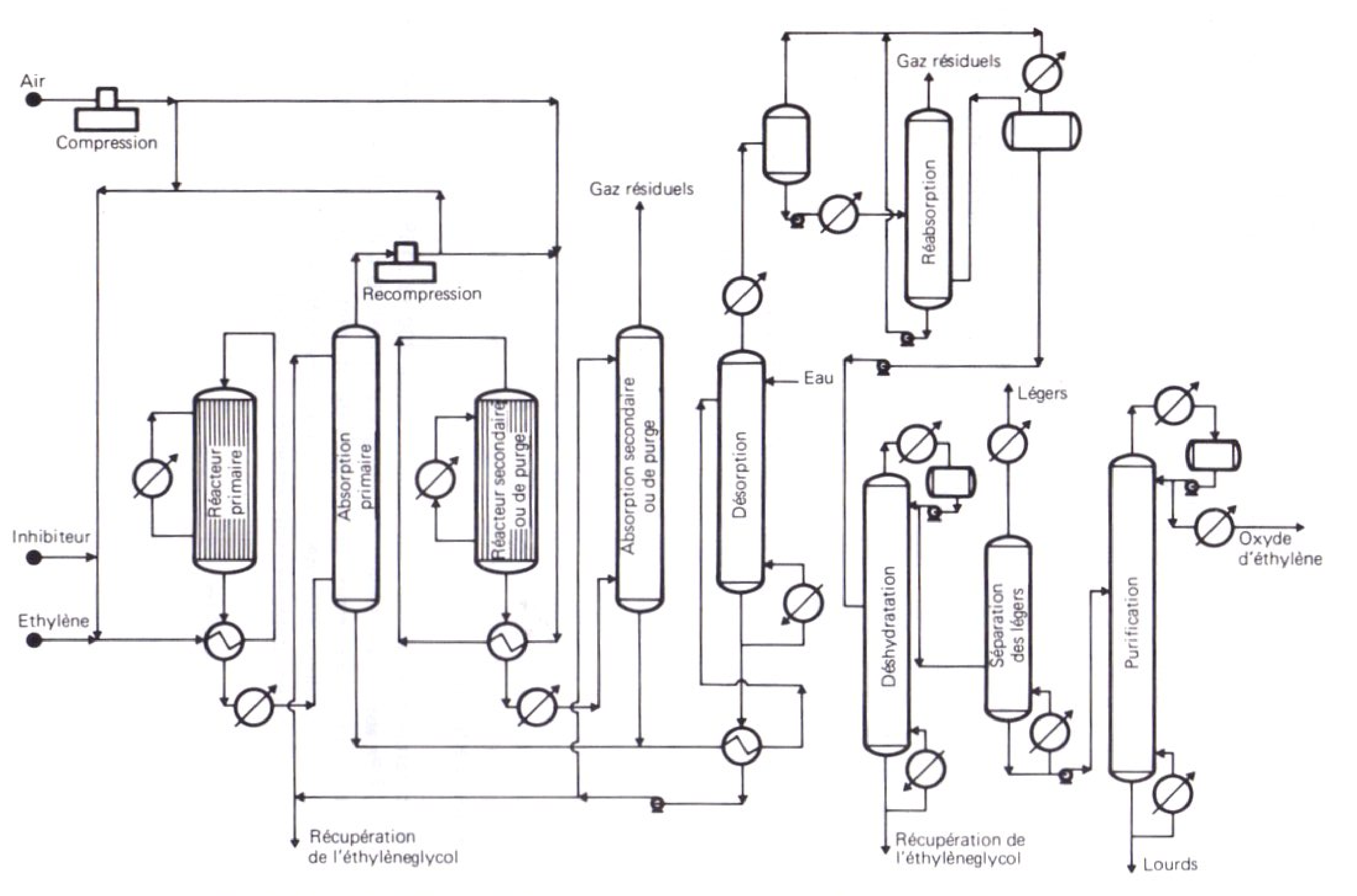


Fig. VII.2. Production d'oxyde d'éthylène par oxydation à l'air. Procédé Scientific Design.

Toutes les technologies actuelles souffrent du désavantage que représente le faible rendement par rapport à l'éthylène, dont 30 % environ sont dégradés sous forme de CO_2 et d'eau. Des tentatives ont été faites pour améliorer la sélectivité en modifiant le catalyseur ; aucune ne semble avoir eu de débouché industriel. On a proposé en outre (Scientific Design, Vulcan Atlantic) d'utiliser le catalyseur en lit fluidisé, afin de favoriser l'évacuation de la chaleur de réaction, mais les réalisations n'ont pas dépassé le stade pilote.

I.2.3. Données économiques

Le tableau VII.1 rassemble les éléments économiques relatifs aux procédés de fabrication d'oxyde d'éthylène utilisant soit l'oxygène, soit l'air.

Tableau VII.1

Production d'oxyde d'éthylène par oxydation directe de l'éthylène. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 140 000 t/a

Nature de l'oxydant	Oxygène	Air
Technologie type	Shell/S.D.	Scientific Design
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	320	470
Consommations par tonne d'oxyde d'éthylène :		
Matières premières :		
Ethylène (t)	0,88	0,96
Oxygène (99,5 %) (1) (t)	1,15	–
Sous-produits :		
Ethylène glycol (t)	0,04	0,04
CO_2 (t)	0,88	–
Utilités :		
Vapeur (t)	(–) 1,5	(–) 4,5
Electricité (kWh)	510	860
Eau de refroidissement (m^3)	250	270
Eau de procédé (m^3)	1,5	1,5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	6	7

(1) Sous $1,8.10^6$ Pa abs.

I.3. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau VII.2 fournit les spécifications commerciales moyennes de l'oxyde d'éthylène.

Ses principaux usages en 1981 font l'objet du tableau VII.3 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon. Les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques sont également indiquées.

Tableau VII.2

Spécifications commerciales moyennes de l'oxyde d'éthylène

Pureté (% pds) mini.		99,9
Acidité (acide acétique)	(ppm) maxi.	20
Aldéhydes (acétaldéhyde)	(ppm) maxi.	10
Acétyléniques	(ppm) maxi.	néant
Gaz carbonique	(ppm) maxi.	100
Eau	(ppm) maxi.	300
Résidu non volatil (g/100 ml) maxi.		0,05
Couleur (Pt-Co) maxi.		10

Tableau VII.3

Production et consommation d'oxyde d'éthylène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Ethylèneglycol	48	62	61
Agents tensio-actifs	21	12	15
Ethers glycoliques	10	6	4
Ethanolamines	10	5	5
Divers dont polyuréthannes, polyols	11	15	15
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	1 300	2 240	480
Capacité (10^3 t/a)	2 095	3 060	745
Consommation (10^3 t/a)	1 290	2 450	390

En 1981, la capacité mondiale d'oxyde d'éthylène s'est élevée à 7 300 000 t.

II. L'OXYDE DE PROPYLENE

L'oxyde de propylène (d_4^{20} = 0,830, $Eb_{1,013}$ = 35° C, F = – 112° C) a connu au cours des quinze dernières années un important développement industriel qui l'a amené à son niveau actuel de production mondiale, dépassant 2 000 000 t/a. Cette expansion est liée essentiellement à celle des mousses de polyuréthannes, qui en consomment environ 60 %, et à celle des résines polyesters, qui en utilisent 20 % environ.

Jusqu'en 1969, la seule voie de production de l'oxyde de propylène était celle de la chlorhydrine, selon une technique analogue à celle employée pour la synthèse de l'oxyde d'éthylène. Les unités de production étaient le plus souvent d'anciennes installations d'oxyde d'éthylène reconverties.

Diverses tentatives ont été effectuées en vue de réaliser l'oxydation directe du propylène ; elles se sont toutes soldées au plan industriel par un échec. En effet, dans le cas du propylène, c'est le groupe méthyle qui est le plus facilement oxydé conduisant à une baisse importante de la sélectivité en oxyde et à la production d'un grand nombre de produits oxygénés difficiles à séparer. Les techniques les plus récentes empruntent des chemins détournés qui, au lieu de l'oxygène, font appel à des composés porteurs d'oxygène comme les hydroperoxydes ou les peracides ou utilisent l'électrochimie.

II.1. LE PROCEDE A LA CHLORHYDRINE (Fig. VII.3)

Il est dans son principe analogue à celui permettant la synthèse de l'oxyde d'éthylène. Les principales réactions impliquées sont les suivantes :

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows ClOH + HCl$$

$$CH_3-CH=CH_2 + ClOH \leftrightarrows \left| \begin{array}{ll} CH_3-CHOH-CH_2Cl & (90\,\%) \\ CH_3-CHCl-CH_2OH & (10\,\%) \end{array} \right.$$

$\Delta H^o_{298} \simeq -225$ kJ/mol pour l'ensemble des deux réactions.

$$\left. \begin{array}{l} CH_3-CHOH-CH_2Cl \\ CH_3-CHCl-CH_2OH \end{array} \right| + NaOH \leftrightarrows CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} + NaCl + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = 5 \text{ kJ/mol}$$

La sélectivité par rapport au propylène est de 94 % molaire ; il se forme comme produits secondaires du dichloro-1,2 propane (4–5 % en moles) et de l'éther diisopropylique chloré : $CH_3-\underset{CH_2-Cl}{\underset{|}{CH}}-O-\underset{CH_2-Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ (1–2 % en moles).

L'intégration d'une unité de production de chlore assure une meilleure rentabilité du procédé (voir chapitre XI, paragraphe II.5).

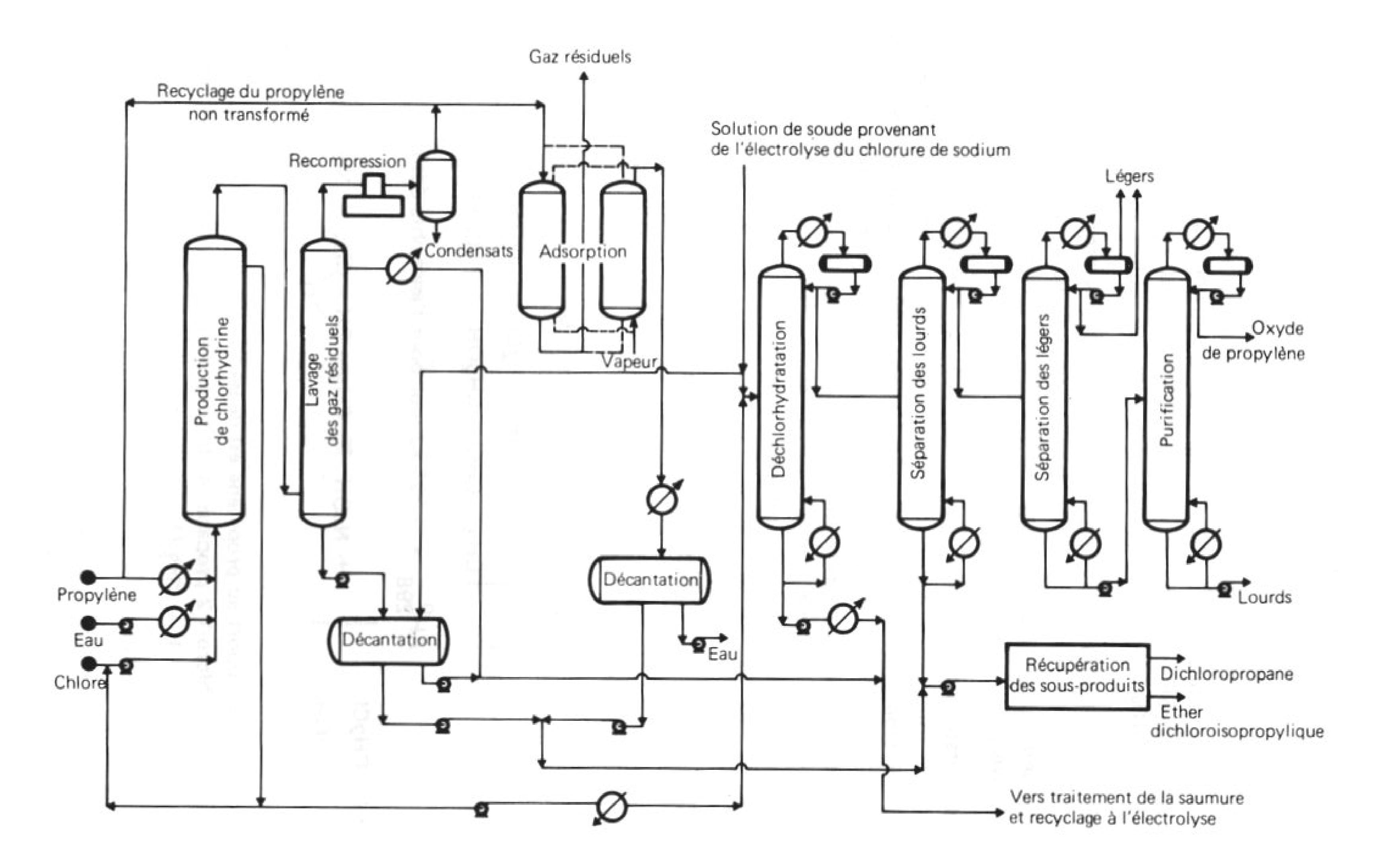


Fig. VII.3. Production d'oxyde de propylène. Procédé à la chlorhydrine.

Le chlore, provenant directement des cellules d'électrolyse, est ajouté à la chlorhydrine recyclée, dans laquelle il se dissout avant injection d'eau refroidie. Le propylène, qualité chimique à 8 % volume de propane, est introduit dans le mélange chlorhydrine-chlore-eau avant l'entrée dans le réacteur ; celui-ci est constitué d'une tour sans garnissage, dans laquelle la réaction d'addition de l'acide hypochloreux a lieu vers **40° C** ; la conversion du chlore est pratiquement complète. On sépare en sortie du réacteur, par passage dans une colonne d'absorption, une phase gazeuse et une fraction liquide. La première est recyclée après une purge destinée à éliminer le propane, sur laquelle un traitement d'adsorption complémentaire permet de récupérer les traces de composés chlorés entraînés. La solution aqueuse, qui renferme 4 à 5 % poids de chlorhydrine, est envoyée au réacteur de déchlorhydratation, où elle réagit avec une solution basique provenant des cellules d'électrolyse et dont la teneur en NaOH et NaCl s'élève à 13 % poids pour chacun de ces deux constituants. L'oxyde de propylène est entraîné à la vapeur d'eau dès sa formation au sommet de l'hydrolyseur. La conversion par passe de la chlorhydrine est pratiquement totale (99 %) et le rendement molaire en oxyde de propylène atteint 96 %. La solution restante constitue une saumure que l'on recycle à l'unité d'électrolyse. L'intégration d'une telle installation évite tous les problèmes que causait autrefois l'emploi de la chaux pour hydrolyser la chlorhydrine. Chaque tonne d'oxyde de propylène produite était accompagnée en effet de l'obtention d'environ 40 t d'une solution renfermant de 5 à 6 % poids de chlorure de calcium.

L'effluent de l'hydrolyseur est ensuite purifié, après avoir été débarrassé des différents sous-produits chlorés. Cette opération est réalisée dans une série de trois colonnes à distiller, l'une d'équeutage (25 plateaux), la seconde d'étêtage (15 plateaux) et la dernière de mise aux spécifications (35 plateaux). Elle conduit à l'oxyde de propylène à 99,9 % poids de pureté.

Une variante de la voie à la chlorhydrine consiste à faire réagir simultanément le chlore et la soude sur de l'alcool t-butylique pour former l'hypochlorite de t-butyle, susceptible par action sur le propylène de régénérer l'alcool t-butylique et donner de la chlorhydrine ; celle-ci est hydrolysée ensuite en présence de soude pour fournir l'oxyde de propylène recherché (procédé **Lummus**).

II.2. LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES

L'utilisation de l'électrochimie pour réaliser la transformation du propylène en oxyde a fait l'objet de travaux notamment de la part des sociétés **Bayer** et **Kellog.** Cette méthode consiste dans son principe à injecter du propylène au voisinage de l'anode d'une cellule d'électrolyse du chlorure de sodium avec cathode à mercure (voir chapitre XI, paragraphe II.5.2.2). L'acide hypochloreux, formé à partir du chlore qui se dégage à l'anode, s'additionne au propylène. La chlorhydrine obtenue est hydrolysée à

la cathode grâce à la soude résultant de l'action de l'eau sur l'amalgame. L'oxyde de propylène est séparé du mélange par entraînement à la vapeur, tandis que le chlorure de sodium est réintroduit dans l'électrolyseur. La réaction globale est la suivante :

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 - \underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH_2} + H_2 \qquad \Delta H^{o}_{298} = 130 \text{ kJ/mol}$$

Malgré la diversité des dispositifs brevetés, ces procédés n'ont jusqu'à présent eu aucun développement industriel en raison principalement de leurs investissements élevés et de leurs fortes consommations d'énergie, liées au mauvais rendement électrique et au coût élevé de la récupération de l'oxyde de propylène à partir de solutions diluées.

II.3. LES PROCEDES D'OXYDATION DIRECTE

L'oxydation directe du propylène par l'oxygène moléculaire est une réaction peu sélective. On peut augmenter le rendement en oxyde de propylène en limitant le taux de conversion à une valeur faible, voisine de 10 à 15 %, en faisant appel à des catalyseurs plus sélectifs, ou en réalisant une co-oxydation avec un composé plus oxydable que le propylène (acétaldéhyde, isobutyraldéhyde, etc.). De nombreux brevets ont été déposés dans ce domaine sans qu'aucun ne débouche sur une réalisation industrielle. Parmi ceux-ci, on peut citer l'oxydation en phase liquide du propylène sur catalyseur à base d'oxydes de terres rares déposés sur silicagel **(U.R.S.S.)**, ou en présence de complexes du molybdène dans le chlorobenzène ou le benzène **(I.F.P., Jeffersen Chemical)**, l'oxydation en phase vapeur sur des catalyseurs modifiés à l'argent **(B.P., I.F.P.)**, ou sur des clusters d'or obtenus à partir de céténides **(Bryce Smith)**, etc. La co-oxydation en présence d'acétaldéhyde a été proposée par **Union Carbide et l'U.R.S.S.** Dans le premier cas, on introduit l'oxygène dans un mélange de propylène et d'acétaldéhyde en solution dans l'acétonitrile et les xylènes ; on opère à 110° C, sous $2,7.10^{6}$ Pa abs. Pour une conversion par passe de 10 %, la sélectivité molaire en oxyde de propylène est de 92 % et on coproduit 0,7 mole d'acide acétique par mole d'oxyde de propylène.

II.4. LES PROCEDES D'OXYDATION A L'AIDE DE COMPOSES PEROXYDIQUES

II.4.1. Le principe de l'intervention de ces composés

Les difficultés rencontrées pour obtenir l'oxyde de propylène par oxydation directe, avec des rendements élevés et une pureté acceptable, ont conduit à rechercher des moyens plus sélectifs d'apport et de fixation d'oxygène. C'est ainsi que les **hydroperoxydes**

(R–OOH) et les **peracides** ($R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH$) ont permis d'atteindre des performances très satisfaisantes. Cependant, l'utilisation, pour la fabrication de l'époxyde, d'un coréactif engagé en quantité voisine de la stœchiométrie, entraîne la production simultanée d'un coproduit (alcool ou acide), dont le tonnage est nécessairement important puisque la réaction globale est la suivante :

$$CH_3-CH=CH_2+ROOH\ (\text{ou}\ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH)$$

$$\rightarrow CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O}+ROH\ (\text{ou}\ R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH)$$

Bien que les composés peroxydiques susceptibles de convenir à cette réaction soient nombreux, leur choix, pour des raisons économiques, se limite aux hydroperoxydes de butyle tertiaire et d'éthylbenzène pour le premier type de coréactif et aux acides peracétique et perpropionique pour le second.

Les hydroperoxydes sont obtenus à partir de l'hydrocarbure correspondant et résultent d'une autoxydation en chaîne mettant en œuvre des radicaux libres selon le schéma suivant :

Amorçage	$RH + A \rightarrow R. + AH$
Propagation	$R. + O_2 \rightarrow RO_2.$
	$RO_2. + RH \rightarrow ROOH + R.$
Recombinaison	$R. + R. \rightarrow R-R$
	$R. + RO_2. \rightarrow ROOR$
	$RO_2. + RO_2. \rightarrow$ produits inactifs

avec A = initiateur.

La réaction est exothermique et dans le cas de l'isobutane $\Delta H^o_{298} = -109$ kJ/mol.

Les peracides sont obtenus par oxydation des acides ou des aldéhydes correspondants avec de l'eau oxygénée.

II.4.2. Les techniques utilisant les hydrocarbures

Elles ont été développées indépendamment par **Halcon International et Atlantic Richfield,** qui ont ensuite coopéré pour la mise au point de l'actuel procédé **Oxirane.**

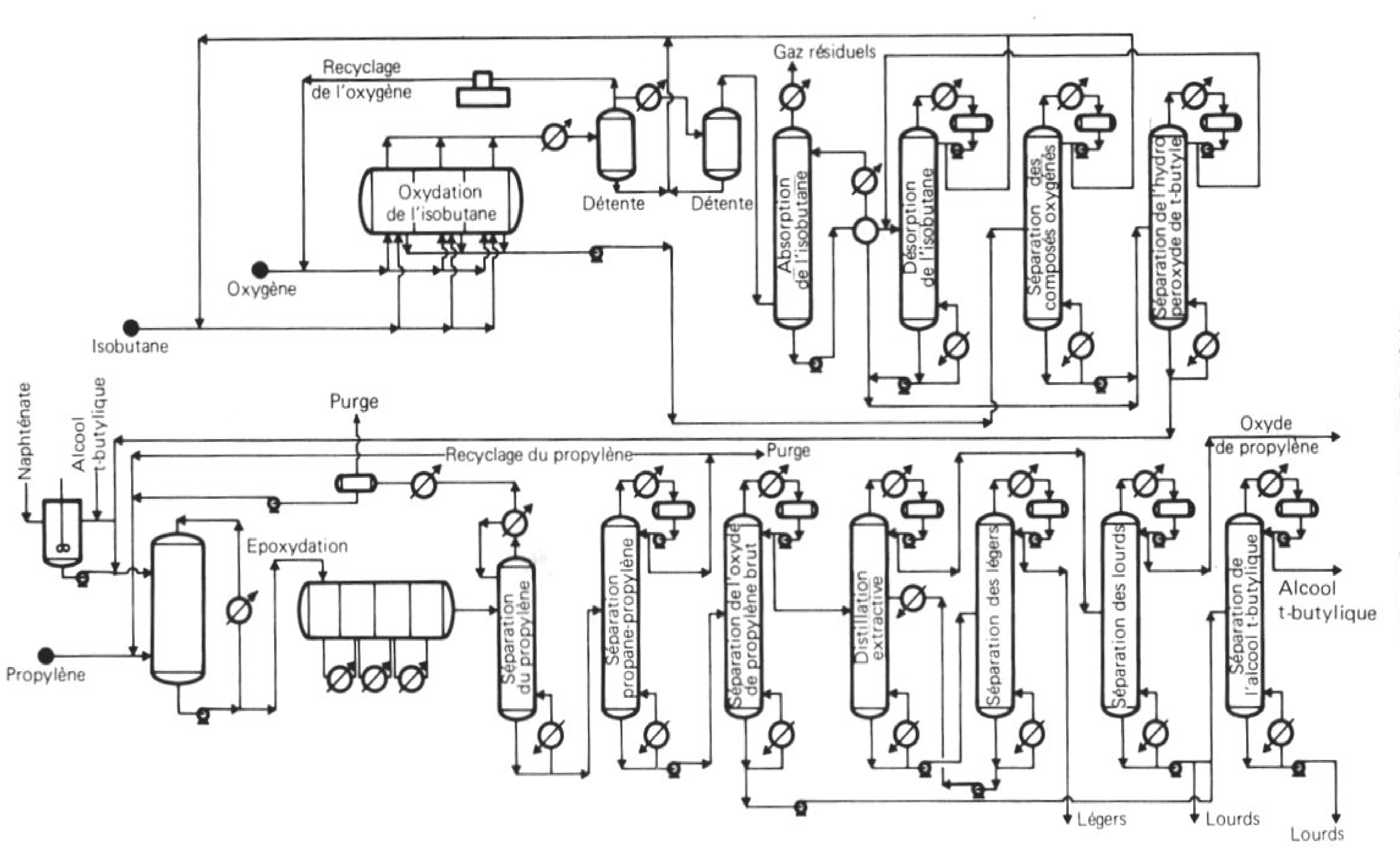


Fig. VII.4. Production d'oxyde de propylène par oxydation à l'aide de composés peroxydiques. Procédé Oxirane version isobutane.

Les conditions n'étant pas analogues, une même unité ne peut traiter indifféremment l'isobutane ou l'éthylbenzène. A titre d'exemple, on peut illustrer cette technique dans le cas de l'oxydation du propylène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (Fig. VII.4). On distingue deux étapes principales :

- L'obtention de l'hydroperoxyde.
- L'époxydation du propylène.

II.4.2.1. L'oxydation de l'isobutane en hydroperoxyde de t-butyle et alcool t-butylique

La réaction s'effectue par l'**oxygène en phase liquide** dans plusieurs séries de réacteurs agités, disposés en parallèle pour chacune d'entre elles dans une même calandre horizontale. On opère **sans catalyseur,** mais l'injection en continu de petites quantités d'acide citrique permet d'éviter la formation de sous-produits en quantité trop importante. Les conditions opératoires sont les suivantes : température : **110 à 130° C,** pression : **3 à $3{,}5.10^6$ Pa abs.,** temps de séjour : environ 7 h pour une conversion par passe de l'isobutane de 35 %.

Le rendement global en hydroperoxyde et alcool est de 94 % mole, le rapport molaire de ces deux produits étant approximativement de 1,2.

L'oxygène d'appoint et celui de recyclage sont introduits dans le réacteur avec l'isobutane frais et recyclé dans une proportion telle que la concentration en oxygène soit maintenue à moins de 8 % volume. Il faut en effet veiller à se situer au-dessous de la limite inférieure du domaine d'inflammabilité. Un appoint d'inertes peut être éventuellement nécessaire pour contrôler cette teneur.

La chaleur dégagée par la transformation est évacuée par vaporisation d'une partie du milieu réactionnel, constituée pour l'essentiel d'isobutane, que l'on recondense et recycle directement après refroidissement et décompression en deux temps.

L'effluent gazeux issu de la détente haute pression, contenant surtout de l'oxygène, est retourné aux réacteurs d'oxydation après recompression. Celui provenant de la seconde, à plus basse pression, est débarrassé de l'isobutane résiduel qu'il contient dans deux colonnes, disposées en série (35 et 20 plateaux réels), opérant sous $3{,}0.10^6$ Pa abs. par absorption en présence d'acétate d'éthyle puis désorption par entraînement à la vapeur par rebouillage.

L'isobutane dissous dans le soutirage liquide des réacteurs est également récupéré en tête d'une distillation, sous $0{,}15.10^6$ Pa abs. (15 plateaux). Les composés oxygénés obtenus en fonds de cette troisième colonne et de celle de désorption sont alors fractionnés (10 plateaux), sous une pression inférieure à $0{,}5.10^6$ Pa abs. ; le distillat,

constitué de solvant, d'isobutane résiduel et d'un peu d'alcool t-butylique est renvoyé à la désorption ; quant au soutirage, il réunit essentiellement l'hydroperoxyde et du t-butanol.

Cette manière de faire permet de concentrer l'effluent de la réaction en minimisant la décomposition thermique des constituants peroxydiques et en évitant de recourir à des cycles de réfrigération, gros consommateurs d'investissements et d'énergie, pour condenser l'isobutane.

II.4.2.2. L'époxydation du propylène

L'époxydation est effectuée **en phase liquide.** Le **catalyseur**, employé pour ce faire, est en général une solution à 5 % en poids de **naphténate de molybdène** dans un mélange d'hydroperoxyde et d'alcool t-butylique. La concentration en métal dans le milieu réactionnel est d'environ 0,05 % en poids. On opère entre **80 et 110° C**, sous **3 à 4.10^6 Pa abs.**, dans une série de réacteurs étagés, en présence de propylène en excès (rapport molaire peroxyde/alcool/propylène = 1/1/3). Le temps de séjour varie de 0,5 à 1 h par étage ; il atteint au total de l'ordre de 2 h 1/2. Dans le premier étage, il est d'environ 1 h et 50 % de l'hydroperoxyde réagit. La conversion par passe du propylène atteint 15 % et celle de l'hydroperoxyde 90 à 95 %. Les sélectivités molaires en oxyde de propylène et en alcool s'élèvent respectivement à 85 et près de 95 % par rapport au peroxyde. La chaleur de réaction (ΔH^o_{298} = 225 kJ/mol) est évacuée par refroidissement d'un soutirage que l'on recycle, pour le premier réacteur et, dans les quatre autres réunis en une seule calandre, par des refroidissements intermédiaires. A chaque étage, la température est de 80° C à l'entrée et 100° C à la sortie.

L'effluent provenant de la section de réaction est tout d'abord débarrassé par distillation du propylène non converti, dont le recyclage joint à celui d'appoint constitue la charge du premier étage de l'époxydation. On élimine également par distillation ($\simeq$ 50 à 60 plateaux) le propane en excès pour éviter son accumulation dans la boucle de synthèse. Le soutirage de la première colonne est alors envoyé au train de purification des produits pour lequel les niveaux thermiques ne doivent pas dépasser 100° C afin d'éviter des dégradations parasites. Compte tenu des températures d'ébullition à pression normale des constituants présents, il faut, de ce fait, opérer sous vide. On recueille en tête d'une première distillation (50 plateaux) l'oxyde de propylène brut et en fond l'alcool t-butylique avec un peu d'hydroperoxyde, le catalyseur, du propylène glycol, des aldéhydes, des esters, etc. Ce soutirage est envoyé à une colonne de séparation d'alcool t-butylique (35 à 40 plateaux), où ce dernier est récupéré en tête.

L'oxyde de propylène brut est soumis à une distillation extractive au moyen d'un hydrocarbure (octane par exemple) dans un ensemble de deux colonnes, dont l'une d'extraction (30 plateaux), l'autre de régénération du solvant (15 plateaux). L'extrait est alors débarrassé des légers (50 plateaux), puis des lourds (75–80 plateaux) pour donner l'oxyde de propylène aux spécifications commerciales.

L'alcool t-butylique, coproduit à raison de 2,5 t/t [1] d'oxyde de propylène, selon qu'il trouve ou non un débouché, est valorisé comme tel ou **déshydraté en isobutène (200° C, pression atmosphérique,** catalyseur à base d'**oxyde de titane).** Si l'isobutène ne trouve pas lui-même d'utilisation, il peut être hydrogéné en isobutane, lequel est alors recyclé. Les bonnes caractéristiques antidétonantes de l'alcool butylique tertiaire en font actuellement un produit recherché pour l'incorporation aux essences automobiles. En outre, certains procédés récents **(Mitsubishi Rayon, Nippon Shokubaï, Oxirane)** permettent de transformer l'alcool butylique tertiaire en acide méthacrylique (voir chapitre XI, paragraphe II.3.2).

L'oxydation du propylène par l'hydroperoxyde d'éthylbenzène a été traitée au chapitre VI, paragraphe IV.2.2. Dans ce cas, le coproduit est le phényl-1 éthanol que l'on déshydrate en styrène. Il s'en forme également de l'ordre de 2,5 tonnes par tonne d'oxyde de propylène.

II.4.3. Les techniques utilisant les peracides ou l'eau oxygénée

Les deux principaux peracides proposés sont l'acide peracétique et l'acide perpropionique.

II.4.3.1. Le procédé Daicel

Le seul procédé actuellement commercialisé est celui de Daicel Chemical Industries au Japon avec une unité de 12 000 t/a à Ohtake. Il opère en **deux étapes.** La première consiste à fabriquer l'acide peracétique par **oxydation à l'oxygène** d'acétaldéhyde en solution dans l'acétate d'éthyle, à la **température ordinaire** et sous **2,5 à 4.10^6 Pa abs.,** en présence d'un catalyseur acide. Le peracide formé est concentré jusqu'à environ 30 % poids.

Dans la seconde étape (Fig. VII.5), le propylène, l'acide peracétique et une solution de 10 à 15 % en poids d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, contenant un stabilisant, sont introduits en continu dans trois réacteurs disposés en série. L'**époxydation** a lieu entre **50 et 80° C,** sous **0,9 à $1,2.10^6$ Pa abs.** Pour un temps de séjour de 2 à 3 h, la conversion par passe de l'acide peracétique est de 97–98 % et le rendement molaire en oxyde de propylène atteint 90–92 %. Les produits de la réaction sont distillés (35 plateaux) sous 0,15 à $0,50.10^6$ Pa abs. On recueille en tête un mélange de propylène et de son oxyde et en fond une coupe constituée principalement d'acétate d'éthyle et d'acide acétique. Le distillat est condensé par refroidissement et compression et envoyé dans

(1) Ce rapport peut varier entre 2,1 et 2,5 selon les conditions opératoires. Oxirane étudie un procédé dérivé de la technologie oxyde de propylène/alcool t-butylique d'oxydation directe de l'isobutane pour accroître la proportion d'alcool.

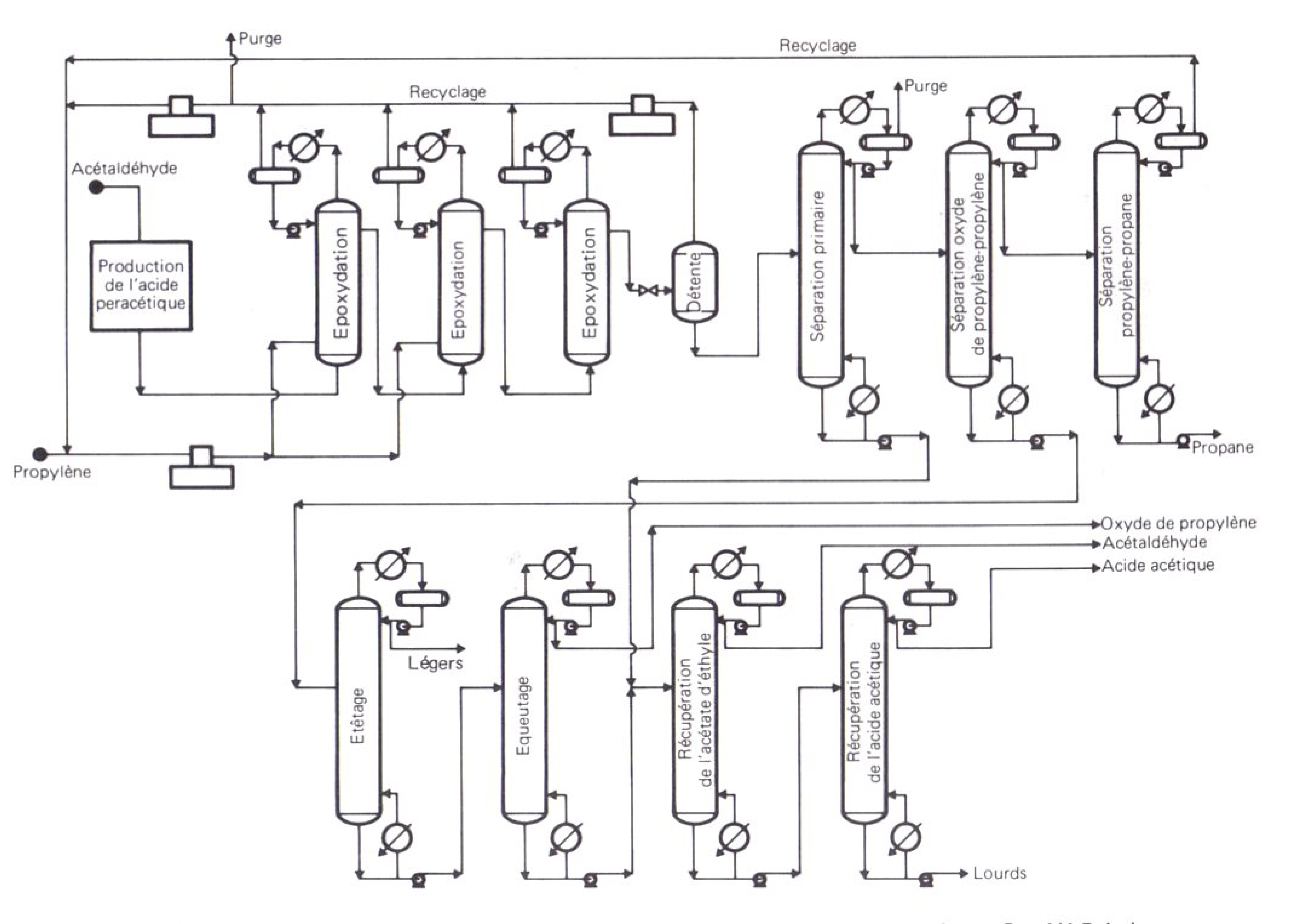


Fig. VII.5. Production d'oxyde de propylène par oxydation à l'aide de composés peroxydiques. Procédé Daicel.

une colonne (15 plateaux), opérant sous 1,2 à $1,5.10^6$ Pa abs., d'où sort en tête le propylène, recyclé au premier réacteur, après séparation éventuelle du propane (70 plateaux). L'oxyde de propylène brut obtenu en fond est alors étêté (30–35 plateaux), puis équeuté (50 plateaux) pour l'obtenir aux spécifications commerciales. On peut aussi recourir à une distillation extractive pour accroître sa pureté. Le soutirage initial et le fond de la colonne d'équeutage de l'oxyde de propylène sont envoyés dans deux dernières distillations (20–25 plateaux chacune), où sont séparés successivement l'acétate d'éthyle et l'acide acétique : le premier produit est recyclé au réacteur de synthèse de l'acide peracétique ; le second est commercialisé.

II.4.3.2. Les autres techniques à caractère industriel

– Dans le procédé **Propylox**, en cours de développement en Belgique, l'acide peracétique est obtenu par action de l'eau oxygénée sur l'acide acétique, vers 40° C, en présence de traces catalytiques d'acide sulfurique. L'eau formée dans la réaction est éliminée par entraînement ou distillation azéotropique à l'acétate d'éthyle.

– L'emploi d'acide perpropionique comme agent d'époxydation du propylène est proposé par **Bayer/Degussa**, par **Interox (Carbochimique, Laporte, Solvay)** et par **Ugine Kuhlmann.** L'acide perpropionique est produit par oxydation de l'acide propionique à l'eau oxygénée, en présence d'acide sulfurique. L'époxydation du propylène a lieu entre 0,5 et $1,4.10^6$ Pa abs., vers 60–80° C, dans le procédé Bayer/Degussa, qui opère en présence de benzène et, à 100° C dans le procédé Interox, qui utilise le dichloro-1,2 propane *comme solvant.*

– Parmi les autres procédés employant les peracides, **Asahi Chemical** revendique l'acide perisobutyrique, **Metallgesellschaft,** l'acide perbenzoïque, **Mitsubishi,** l'acide perparatoluique, obtenu par oxydation de l'aldéhyde paratoluique, issu lui-même de la carbonylation du toluène ; l'acide paratoluique sous-produit dans ce cas peut-être oxydé ensuite en acide téréphtalique.

– L'époxydation directe au moyen d'eau oxygénée a donné lieu à de nombreux travaux **(I.F.P., Naphtachimie, PCUK, Shell, Union Carbide)** et plusieurs systèmes catalytiques ont été proposés (composés du molybdène, du tungstène, de l'arsenic), mais, bien que les sélectivités en oxyde de propylène puissent atteindre 85 à 95 % mole, les conversions ne dépassent jamais 50 %, ce qui rend le procédé non économique (volume important des réacteurs, coût du recyclage, prix élevé de l'eau oxygénée).

Remarque : Parmi les autres voies en cours de développement, on trouve aussi :

. la décomposition catalytique de l'hydroxyacétate de propylèneglycol, obtenu par acétoxylation du propylène **(procédé Chem-Systems),**

. la transformation enzymatique du D-glucose en D-fructose et oxyde de propylène **(procédé Cetus)** ou directement du propylène en présence de méthane monooxygénase **(procédé Exxon).**

II.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau VII.4 fournit quelques informations économiques sur la synthèse de l'oxyde de propylène par les procédés à la chlorhydrine et par oxydation indirecte en passant par l'hydroperoxyde de t-butyle.

Tableau VII.4

Production d'oxyde de propylène. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Procédé (nature de l'espèce chimique intermédiaire)	Chlorhydrine	Hydroperoxyde de t-butyle
Technologie type	Electrolyse intégrée	Oxirane (1)
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	500	560
Consommations par tonne d'oxyde de propylène :		
Matières premières :		
Propylène (t)	0,88	0,90
Chlorure de sodium (t)	0,15	–
Isobutane (t)	–	2,35
Oxygène (t)	–	1,00
Sous-produits :		
Dichloropropane (t)	0,11	–
Chloroéther (kg)	25	–
Alcool t-butylique (t)	–	2,45
Divers (acétone, etc.) (t)	–	0,25
Utilités :		
Vapeur (t)	9,0	9,5
Electricité (kWh)	4 500	400
Combustibles (10^6 kJ)	(–) 11,5	(–) 4,0
Eau de refroidissement (m^3)	250	380
Eau de procédé (m^3)	50	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	140	130
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	20	12

(1) Les données économiques relatives à la variante du procédé Oxirane de coproduction d'oxyde de propylène et de styrène sont rassemblées dans le tableau VI.11 (voir chapitre VI, paragraphe IV.2.4).

II.6. USAGES ET PRODUCTEURS (Tableau VII.6)

Le tableau VII.5 donne un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'oxyde de propylène.

Le tableau VII.6, pour sa part, présente ses principaux usages en 1981, ainsi que les productions, capacités de fabrication et consommations en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon.

Tableau VII.5

Spécifications commerciales moyennes de l'oxyde de propylène

Pureté (% pds) mini.		99,5
Densité (25/25)		0,829–0,831
Acidité (acide acétique)	(ppm) maxi.	20
Aldéhydes (propionaldéhyde)	(ppm) maxi.	50
Eau	(ppm) maxi.	500
Chlorures (chlore)	(ppm) maxi.	40
Résidu non volatil (g/100 ml) maxi.		0,002
Couleur (Pt-Co) maxi.		5

Tableau VII.6

Production et consommation d'oxyde de propylène en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Polyether-polyols	65	66	60
Propylène glycol	25	23	20
Agents tensio-actifs	10 (Agents tensio-actifs, Ethers glycoliques, Divers)	6	–
Ethers glycoliques		3	10
Divers		2	10
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	780	835	185
Capacité (10^3 t/a)	1 200 (1)	1 235	270
Consommation (10^3 t/a)	750	790	165

(1) Trois unités ont fermé en 1983 : I.C.I. 40 à Wilton, Progelec 70 et Hüls 40. La capacité mondiale, Europe de l'Est exclue, a atteint en 1981 2 800 000 t.

III. L'ETHYLENEGLYCOL

Le monoéthylèneglycol, plus couramment appelé glycol : $OHCH_2 - CH_2OH$ (d_4^{20} = 1,115, $E_{1,013}$ = 197° C), constitue le principal débouché de l'oxyde d'éthylène, à partir duquel on l'obtient par **hydratation.** Malgré de nombreux développements en cours visant à le produire directement au départ d'éthylène ou de gaz de synthèse, cette voie est à l'heure actuelle pratiquement la seule utilisée à l'échelle industrielle.

III.1. LA SYNTHESE DE L'ETHYLENEGLYCOL PAR HYDRATATION DE L'OXYDE D'ETHYLENE (Fig. VII.6)

Elle repose sur la réaction exothermique suivante :

$$\underbrace{CH_2 - CH_2}_{\diagdown O \diagup} + H_2O \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH \qquad \Delta H^o_{298} = -75 \text{ kJ/mol}$$

Le schéma de principe des unités industrielles réalisant cette transformation se présente de la façon suivante :

— On procède tout d'abord à la dilution de l'oxyde d'éthylène de charge par une quantité d'eau telle que le rapport molaire H_2O/oxyde soit de 20 à 25/1, de façon à favoriser l'obtention du monoéthylèneglycol et minimiser celle de ses homologues supérieurs, notamment le di- et le tri-éthylèneglycol. Le mélange obtenu est alors porté à 150° C dans un premier temps, par échange thermique avec le condensat du dernier étage d'une série d'évaporateurs utilisée par la suite, puis au moyen de vapeur, avant d'être introduit dans le réacteur. Cette opération se déroule sous **1,5.10⁶ Pa abs.** environ, à une température allant de **150° C** à l'entrée jusqu'à **200–210° C** en sortie, en l'**absence de catalyseur** et avec un temps de séjour de 45 min à 1 h. Dans ces conditions, les sélectivités molaires sont les suivantes : 88,5 % en éthylèneglycol, 10,5 % en diéthylèneglycol et 0,5 % en triéthylèneglycol.

— La solution aqueuse de glycols bruts ainsi produite est ensuite concentrée dans une série de quatre évaporateurs opérant sous une pression progressivement décroissante entre 0,6 et $0{,}01.10^6$ Pa abs., la vapeur sortant en tête d'un étage servant à préchauffer le suivant. Le condensat du dernier évaporateur, après avoir servi à mettre la charge en température, alimente la circulation d'eau de procédé de l'unité. Le mélange de glycols issu de cette opération subit alors une déshydratation finale, obtenue par distillation sous vide (10 kPa, 10 à 15 plateaux), puis un fractionnement dans une série de trois colonnes fonctionnant également sous vide et assurant la séparation en tête successivement du monoéthylèneglycol (3 à 4 kPa, 15 à 20 plateaux), du diéthylèneglycol (3 kPa, 15 à 20 plateaux) et du triéthylèneglycol (1 kPa, 12 à 15 plateaux).

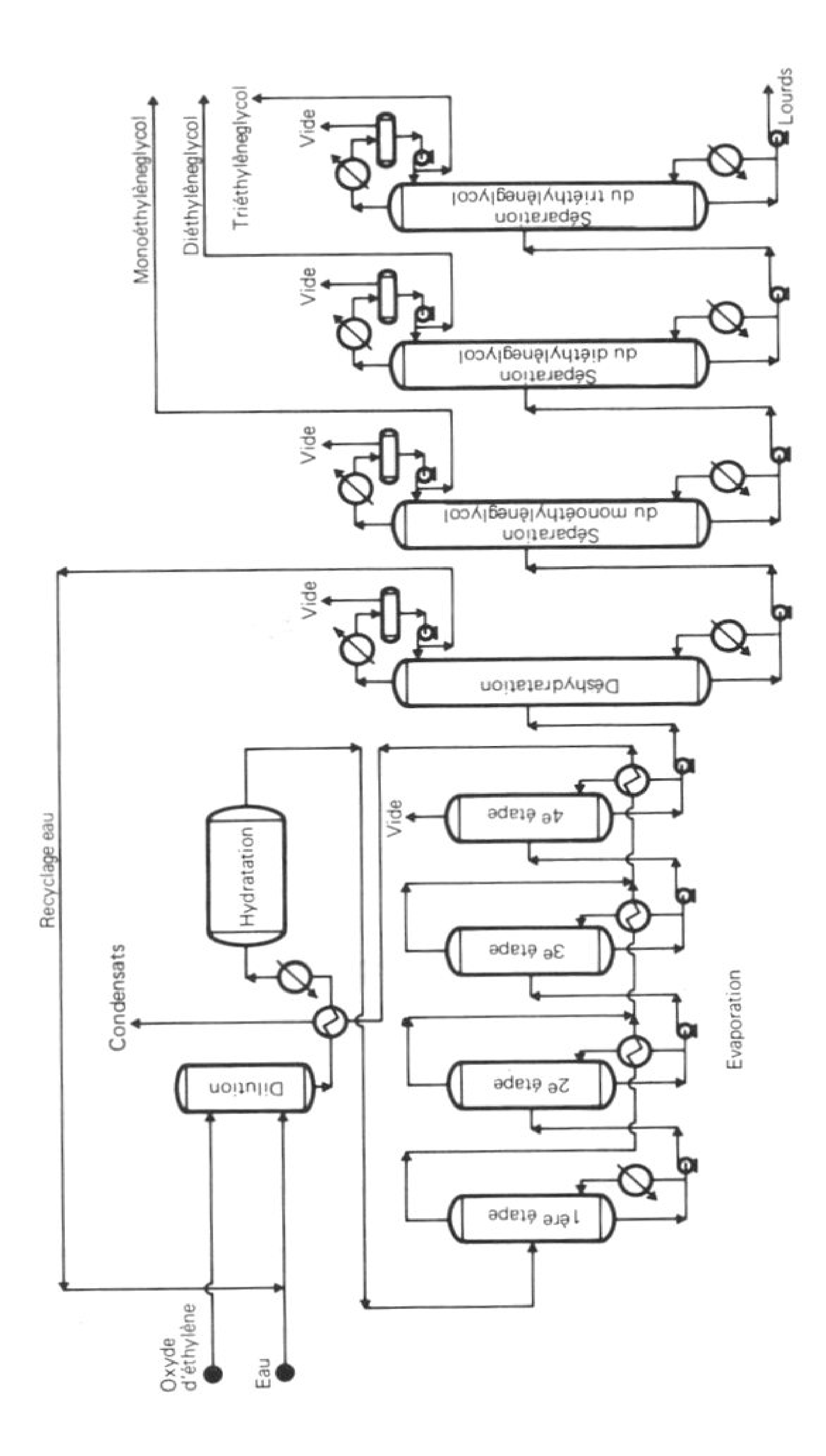


Fig. VII.6. Production d'éthylèneglycols par hydratation de l'oxyde d'éthylène.

III.2. LES AUTRES PROCEDES D'OBTENTION DE L'ETHYLENEGLYCOL

— L'ancien procédé, qui consistait à hydrolyser par le bicarbonate de sodium la chlorhydrine résultant de l'action de l'acide hypochloreux sur l'éthylène, a été abandonné :

$$CH_2 = CH_2 + HClO \rightarrow HOCH_2 - CH_2Cl$$

$$HOCH_2 - CH_2Cl + NaHCO_3 + H_2O \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH + CO_2 + H_2O + NaCl$$

— De même, la méthode reposant sur la **carbonylation du formol en acide glycolique** dont on hydrogénolysait ensuite l'ester n'est plus pratiquée par **Dupont** qui poursuit seulement la fabrication, en petites quantités, de l'acide glycolique :

$$HCHO + CO + H_2O \rightarrow HOCH_2 - COOH$$

$$HOCH_2 - COOH + CH_3OH \rightarrow HOCH_2 - COOCH_3 + H_2O$$

$$HOCH_2 - COOCH_3 + 2H_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH + CH_3OH$$

— Des procédés récents visent à l'obtention plus directe du **glycol** soit à **partir d'éthylène**, soit à partir de **gaz de synthèse :**

. L'**acétoxylation de l'éthylène** en mono et diacétates de glycol que l'on hydrolyse ensuite, bien que comportant deux étapes, présente l'avantage de ne pas fournir de sous-produits, la sélectivité molaire pouvant atteindre 98 % :

$$H_2C = CH_2 + 2\,HO_2C - CH_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3COOCH_2 - CH_2\,COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = -125 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3COOCH_2 - CH_2COOCH_3 + 2\,H_2O \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH + 2\,CH_3COOH$$

$$\Delta H^o_{298} = -17 \text{ kJ/mol}$$

Cette voie est développée notamment par **Halcon International** et **Oxirane** qui utilisent soit un catalyseur homogène à base de tellure et de brome, soit un mélange d'acétate de manganèse et d'iodure de potassium. D'autres procédés basés sur l'acétoxylation ont été proposés par **Dupont, Celanese, I.C.I., Kuraray,** etc.

. Par ailleurs, on envisage actuellement la synthèse du glycol en une seule étape à partir d'éthylène, selon la réaction suivante :

$$H_2C = CH_2 + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH$$

Dans ce but, **Teijin** utilise comme catalyseur des ions thalliques en solution dans l'acide chlorhydrique, **Halcon** l'iodure de cuivre et **Kuraray** le nitrate de palladium.

III.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Les spécifications commerciales moyennes des principaux glycols issus de l'oxyde d'éthylène sont rassemblées dans le tableau VII.8.

Tableau VII.8

Spécifications commerciales moyennes des mono, di et triéthylèneglycols

Nature du glycol	Monoéthylèneglycol		Diéthylèneglycol	Triéthylène-glycol
Qualité	Chimie	Polymérisation	–	–
Densité (20/20)	1,1151–1,1156	1,1151–1,1156	1,1170–1,2000	1,124–1,126
Intervalle de distillation (° C)	193–201,5	196–200	242–250	278–300
Diéthylèneglycol (ppm) maxi.	5 000	800	–	–
Acidité (ppm) maxi. (compté en acide acétique)	50	50	50	100
Fer (ppm) maxi.	–	700	–	–
Eau (ppm) maxi.	2 000	800	2 000	1 000
Résidu non volatil (ppm) maxi.	45	45	50	100
Couleur (Pt-Co) maxi.	10	5	15	25

Les utilisations pour 1981 ainsi que les productions, capacités de fabrication et consommations de l'éthylèneglycol en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon sont regroupées dans le tableau VII.9.

Tableau VII.9

Production et consommation d'éthylèneglycol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Antigel	33	41	16
Fibres polyester	40	39	63
Résines polyester	13	9	8
Usages industriels	14	11	13
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	890	1 880	410
Capacité (10^3 t/a)	1 555	2 640	710
Consommation (10^3 t/a)	720	1 750	400

IV. LE PROPYLENEGLYCOL

Le propylèneglycol ou propanediol-1,2, $CH_3 - CHOH - CH_2OH$ ($d_4^{20} = 1{,}036$, $Eb_{1,013} = 187{,}3^\circ$ C) est fabriqué industriellement par hydratation de l'oxyde de propylène, par une réaction similaire à l'hydratation de l'oxyde d'éthylène. Mais, alors que la fabrication de l'éthylèneglycol consomme suivant les pays entre 50 et 60 % de l'oxyde d'éthylène, la production du propylèneglycol ne requiert que le tiers environ de l'oxyde de propylène produit. Des procédés non encore développés industriellement permettraient de fabriquer le propylèneglycol directement à partir du propylène.

IV.1. LA SYNTHESE DU PROPYLENEGLYCOL PAR HYDRATATION DE L'OXYDE DE PROPYLENE (Fig. VII.7)

Comme dans le cas de l'obtention industrielle de l'éthylèneglycol, l'oxyde de propylène doit être dilué dans un grand excès d'eau pour limiter la formation de di- et de tri-propylèneglycols. On introduit dans le premier de deux réacteurs agités en série la solution diluée d'oxyde de propylène (rapport molaire eau/oxyde = 15/1). Avec un temps de séjour de 30 min, **sans catalyseur,** à **190° C,** sous **2,1.10^6 Pa abs.,** on obtient le propylèneglycol avec une sélectivité molaire de 85 % par rapport à l'oxyde, ainsi que du dipropylèneglycol (11 %), du tripropylèneglycol (1,5 %) et des lourds (2,5 %). Après fractionnement (5 plateaux) des légers (oxyde non réagi, acétone, aldéhyde propionique), l'eau est retirée dans un évaporateur à effet multiple et ses dernières traces éliminées par distillation sous vide dans une colonne de séchage (15 plateaux). Le vide est nécessaire pour limiter la température de rebouillage et éviter la décomposition du produit.

Mono, di et tripropylèneglycols sont ensuite isolés à l'état de pureté requis par fractionnement dans une série de trois colonnes, comportant respectivement de l'ordre de 30, 40 et 25 plateaux. Les produits plus lourds servent de combustibles.

IV.2. LES AUTRES PROCEDES D'OBTENTION DU PROPYLENEGLYCOL

Halcon a mis au point un procédé partant directement du propylène, mais opérant en deux étapes. Dans la première, le propylène, en présence d'acide acétique et d'oxygène, est transformé en diacétate de propylèneglycol. Dans la seconde, le diacétate est hydrolysé en glycol.

La première transformation utilise un catalyseur à base d'oxyde de tellure et de carbonate de lithium et opère à 170° C. La sélectivité molaire en glycols atteint 92 % pour une conversion par passe du propylène de 98,5 %. Il se forme en outre de l'acétaldéhyde,

du CO_2 et du diacétate de diglycol. La seconde est une hydrolyse à 90° C, sous une légère pression ($0,5.10^6$ Pa abs.) et en présence d'un catalyseur acide (résine échangeuse d'ions). Le rendement molaire en glycol par rapport au propylène est d'environ 88 %.

IV.3. DONNEES ECONOMIQUES

Les principales données économiques sur le procédé d'obtention du propylèneglycol par hydratation de l'oxyde de propylène font l'objet du tableau VII.10.

Tableau VII.10

Production de propylèneglycol par hydratation de l'oxyde de propylène.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Capacité (t/a)	30 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	40
Consommations par tonne d'oxyde de propylène :	
Matières premières :	
Oxyde de propylène (t)	0,80
Sous-produits :	
Dipropylèneglycol (kg)	30
Utilités :	
Vapeur (t)	2,2
Electricité (kWh)	100
Eau de refroidissement (m^3)	1 300
Eau de procédé (m^3)	1
Produits chimiques (FF)	1
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3

IV.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau VII.11 fait état des spécifications commerciales moyennes du propylèneglycol.

Le tableau VII.12 rassemble pour sa part les utilisations de ce produit ainsi que les productions, capacités et consommations en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon.

Tableau VII.11

Spécifications commerciales moyennes du monopropylèneglycol

Densité (20/20)		1,037–1,039
Intervalle de distillation (° C)		186–189
Acidité (compté en acide acétique)	(ppm) maxi.	20
Fer	(ppm) maxi.	0,5
Eau	(ppm) maxi.	1 000
Chlorures (compté en chlore)	(ppm) maxi.	1
Résidu non volatil	(ppm) maxi.	10
Couleur (Pt-Co) maxi.		5

Tableau VII.12

Production et consommation de propylèneglycol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Résines polyester insaturées	90	50	48
Alimentation animale	–	7	19
Tabac (humidification)	–	8	4
Pharmacie, cosmétiques	–	11	14
Plastifiants	–	6	–
Cellophane	–	4	–
Lubrifiants	–	4	–
Divers usages industriels	10	10	15
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	220	215	30
Capacité (10^3 t/a)	310	395	70
Consommation (10^3 t/a)	150	295	35

Chapitre VIII

LES DERIVES ACETIQUES

I. L'ACETALDEHYDE

L'acétaldéhyde (d_4^{20} = 0,7780, $E_{1,013}$ = 20,8° C) est un intermédiaire pétrochimique surtout utilisé à la fabrication d'acide et d'anhydride acétiques.

Les principaux modes d'obtention développés à l'échelle industrielle sont les suivants :

- La déshydrogénation ou l'oxydation partielle en phase vapeur de l'éthanol.
- L'hydratation en phase liquide de l'acétylène.
- L'oxydation à température élevée des hydrocarbures saturés.
- L'oxydation en phase liquide de l'éthylène (procédé Wacker-Hoechst) qui représente à l'heure actuelle la voie de synthèse la plus répandue avec environ 80 % des capacités de production mondiale en fonctionnement.

I.1. LA SYNTHESE DE L'ACETALDEHYDE PAR DESHYDROGENATION OU OXYDATION PARTIELLE EN PHASE VAPEUR DE L'ETHANOL (Fig. VIII.1)

L'acétaldéhyde est obtenu à partir de l'éthanol soit par oxydation catalytique, soit par déshydrogénation ; la première solution a été la plus répandue industriellement jusqu'en 1968–1970.

I.1.1. L'oxydation de l'éthanol

La réaction globale est la suivante :

$$CH_3 - CH_2OH + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3 - CHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -173 \text{ kJ/mol}$$

L'oxydation de l'éthanol s'effectue par passage de vapeur d'alcool et d'air préchauffés sur un catalyseur à base d'**argent**, entre **375 et 550° C.** On utilise aussi des catalyseurs au **cuivre.**

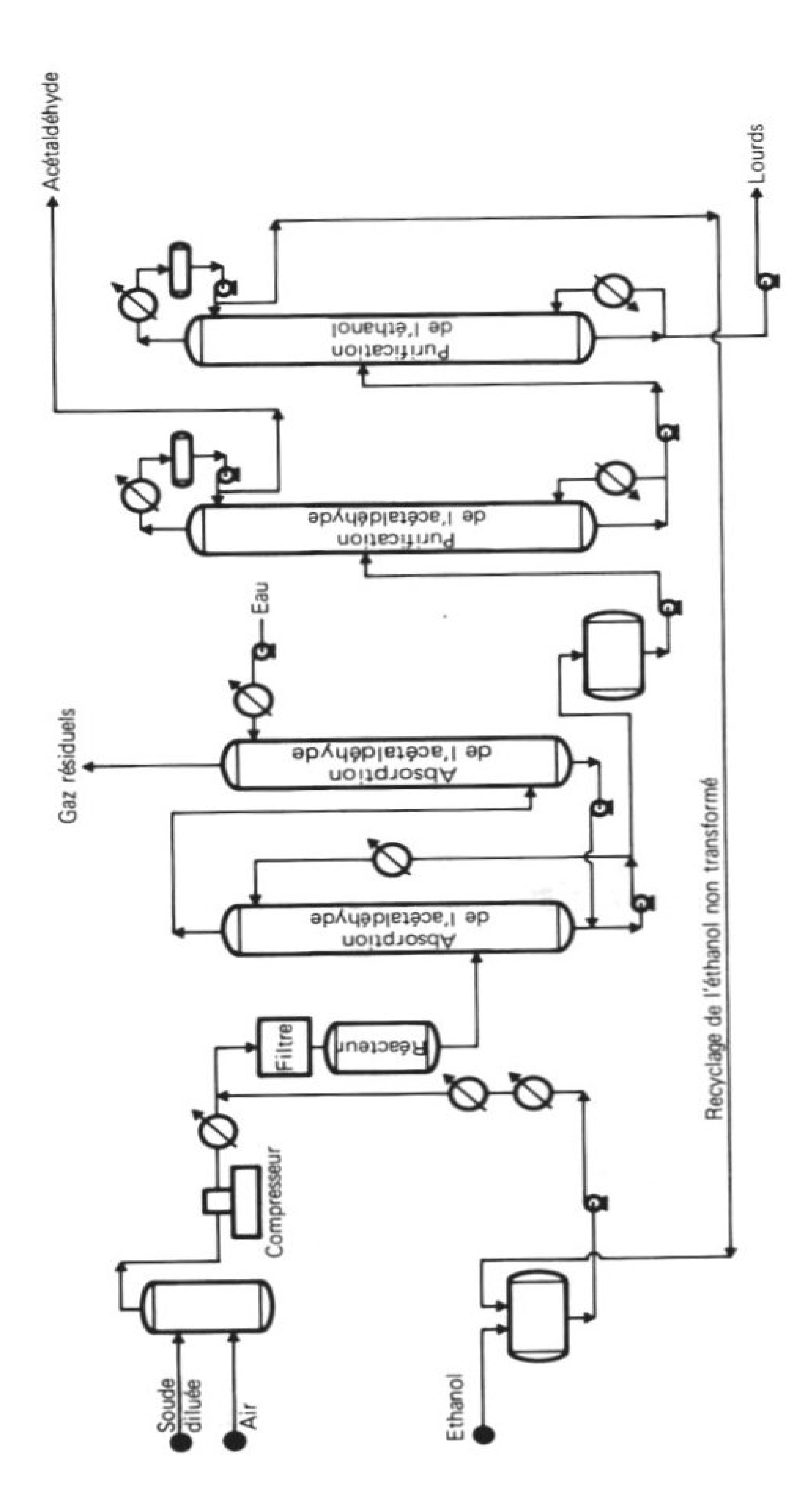


Fig. VIII.1. Production d'acétaldéhyde par déshydrogénation ou oxydation partielle de l'éthanol.

La température de la réaction, variable le long du lit catalytique, dépend d'une part des proportions d'air, d'éthanol et de vapeur d'eau et, d'autre part, de la vitesse de passage des gaz sur le catalyseur. Une optimisation de ces paramètres et une technologie appropriée permettent de rendre l'unité autonome du point de vue thermique.

La conversion par passe atteint 45 à 50 % et les rendements de 94 à 96 % molaire.

L'éthanol n'ayant pas réagi et l'acétaldéhyde produit sont extraits des gaz sortant du réacteur par un lavage à l'éthanol aqueux froid. L'acétaldéhyde et l'alcool éthylique sont séparés par distillation ; l'éthanol dilué est concentré et recyclé.

Les principaux sous-produits sont l'acide acétique, l'acide formique, l'acétate d'éthyle, le méthane et l'oxyde de carbone.

I.1.2. La déshydrogénation de l'éthanol

La réaction est la suivante :

$$CH_3 - CH_2OH \xrightarrow[260-290^\circ C]{Cr - Cu\ activé} CH_3 - CHO + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 68\ kJ/mol$$

L'alcool éthylique est vaporisé, envoyé sur un catalyseur à base de **chrome** et de **cuivre activé, à pression atmosphérique** et à une température de **260 à 290° C.**

La conversion par passe est de 30 à 50 % suivant la vitesse de passage des vapeurs d'éthanol et selon la température de réaction. Le rendement atteint 85 à 90 % molaire. Les principaux sous-produits sont l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le butanol-1.

Après refroidissement et condensation partielle de l'effluent du réacteur, la fraction gazeuse résiduelle est lavée à l'eau, afin d'en extraire l'alcool et l'acétaldéhyde qu'elle contient encore. Le condensat et la solution aqueuse obtenue sont fractionnés. L'éthanol non converti est recyclé. Le catalyseur doit être réactivé périodiquement ; sa durée de vie totale est de plusieurs années.

L'hydrogène produit contient de faibles quantités de méthane et de l'oxyde de carbone ; il peut être utilisé en hydrogénation, après que le CO ait été éventuellement éliminé.

Conversion et rendement peuvent être améliorés avec des catalyseurs à base de cuivre contenant 5 % de Co et 2 % de Cr et travaillant à 275–300° C.

Braunschweigische Maschinenbauanstalt a développé un procédé thermiquement balancé au niveau de la section réaction en combinant oxydation et déshydrogénation ; il s'agit alors de traiter un mélange air-éthanol-vapeur d'eau en présence d'un catalyseur à base d'**argent** ; le rendement de l'opération approche en moles 93 %.

I.2. LA SYNTHESE DE L'ACETALDEHYDE PAR HYDRATATION DE L'ACETYLENE (Fig. VIII.2)

Ce procédé est industrialisé depuis 1916. Dans les installations les plus anciennes, l'acétylène de haute pureté (99,5 %) débarrassé en particulier d'impuretés telles que AsH_3, PH_3, etc. est envoyé, sous faible pression **(0,2 à 1,0.10⁶ Pa abs.)**, dans un réacteur vertical contenant le catalyseur. Il s'agit dans ce cas d'un **complexe mercurique** obtenu par l'attaque du mercure à l'acide sulfurique à 18–25 % poids. La température est de **70 à 90° C.**

La réaction globale est la suivante :

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4\ (70-90^\circ C)]{Hg^{2+}} CH_3-CHO \qquad \Delta H^o_{298} = -155 \text{ kJ/mol}$$

L'acétylène en excès entraîne l'acétaldéhyde formé, qui est ensuite condensé par refroidissement, puis lavé à l'eau. L'aldéhyde est purifié par distillation ; l'acétylène n'ayant pas réagi est recyclé. Au cours de l'opération, l'ion catalytique Hg^{2+} est réduit partiellement en Hg^{+}, puis en mercure métallique. On peut empêcher cette réduction en ajoutant à la solution catalytique des ions Fe^{3+} (procédé allemand).

D'une manière générale, les techniques de ce type assurent des conversions par passe de l'acétylène de 50 à 60 % avec des rendements molaires supérieurs à 95 %.

Parmi les variantes proposées à ce schéma initial, on trouve notamment :

– La conversion totale en une seule passe de l'acétylène.
– Le recours à d'autres systèmes catalytiques : oxydes, phosphates, silicates, tungstates, etc., de zinc, cuivre, fer, cadmium, etc.

Le procédé **Chisso,** développé au Japon dans les années 1950–1960, constitue l'une des technologies les plus récentes en matière d'hydratation de l'acétylène. Il opère en moyenne vers **70° C,** sous **0,25.10⁶ Pa abs.,** dans un réacteur vertical ; une solution aqueuse de catalyseur (sels **de mercure et de fer**) et d'**acide sulfurique** y descend à contre-courant de l'acétylène gazeux injecté en fond. Les calories dégagées par la réaction sont éliminées par vaporisation d'une fraction du milieu. L'acétaldéhyde entraîné dans les gaz résiduaires est récupéré par lavage à l'eau et retourné au réacteur. Il se retrouve dans le soutirage liquide à hauteur de 2 % poids, avec l'acide sulfurique (20 à 25 % poids) et les sels de mercure et de fer. La séparation de la majeure partie de l'aldéhyde (60 %) s'obtient par détente. Par refroidissement et condensation partielle de cet effluent, la concentration en acétaldéhyde de la fraction gazeuse restante est portée à plus de 85 % poids ; celle-ci est alors recomprimée sous $0{,}25.10^6$ Pa abs. et distillée. Les 40 % de produits qui n'ont pas été séparés par détente se retrouvent avec la solution de catalyseur ; ils sont recyclés au réacteur après que le système catalytique ait été régénéré.

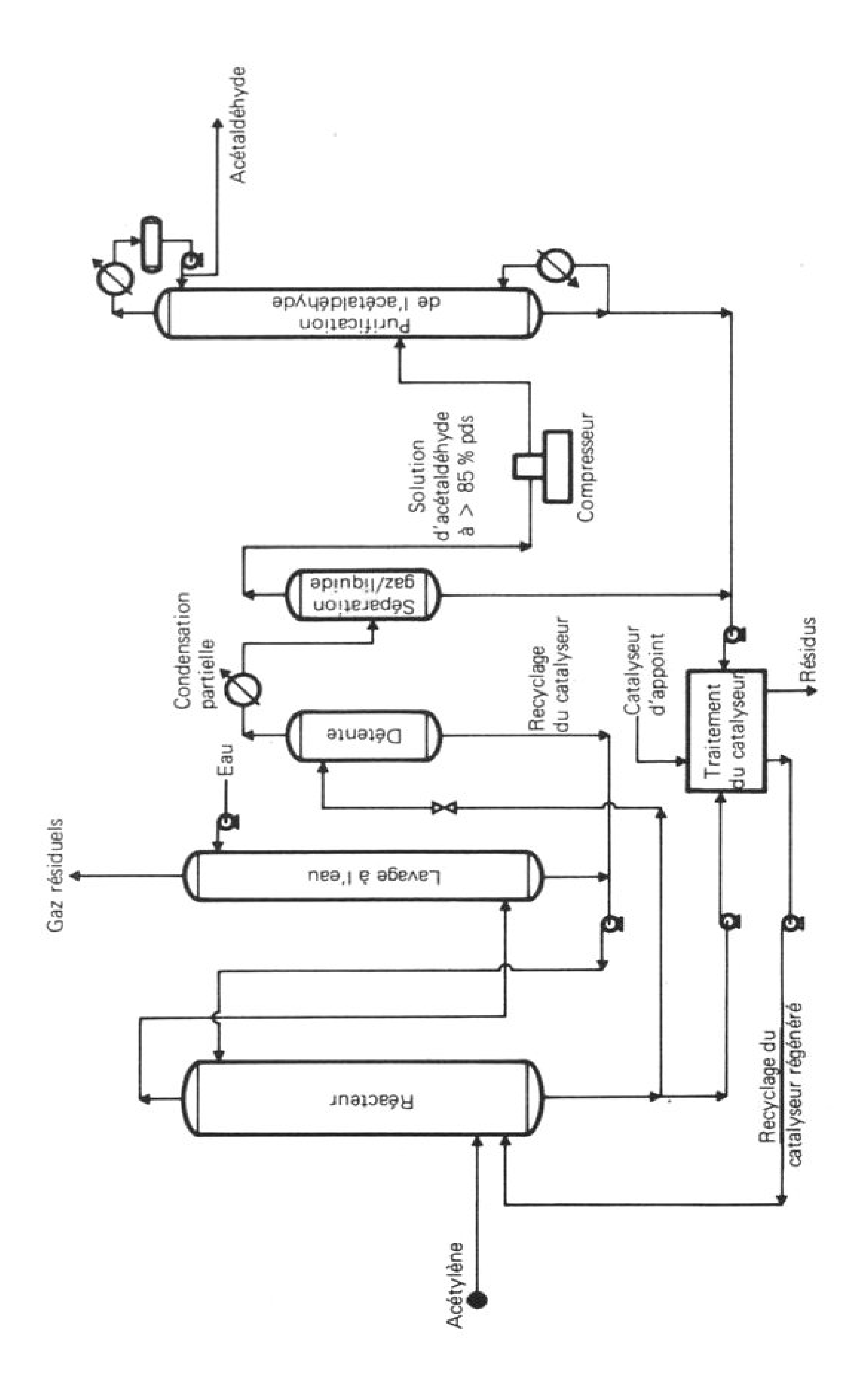


Fig. VIII.2. Production d'acétaldéhyde à partir d'acétylène. Procédé Chisso.

La conversion par passe de l'acétylène atteint dans ce type de procédé 60 % et le rendement molaire près de 98 %. Les principaux sous-produits formés sont l'acide acétique et le crotonaldéhyde.

La plupart des installations fonctionnant selon cette voie ont été fermées ; seules subsistent encore quelques installations de faibles capacités en Europe de l'Ouest.

Une manière détournée de réaliser l'hydratation de l'acétylène est de produire intermédiairement l'éther méthylvinylique qui est ensuite hydrolysé en méthanol et acétaldéhyde. Les deux réactions sont les suivantes :

$$C_2H_2 + CH_3OH \xrightarrow[150^\circ C - 3{,}0.10^6 \text{ Pa abs.}]{NaOH} CH_2 = CHOCH_3$$

$$CH_2 = CHOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + CH_3 - CHO$$

Le rendement global en acétaldéhyde par rapport à l'acétylène atteint 96 % molaire.

I.3. LA SYNTHESE DE L'ACETALDEHYDE PAR OXYDATION DES HYDROCARBURES SATURES

L'acétaldéhyde a été obtenu industriellement, en même temps que de nombreux autres produits oxygénés, par oxydation en phase vapeur de paraffines telles que les butanes ou des mélanges propane-butanes, ou bien encore plus généralement à partir d'une essence légère, suivant une technologie développée par **Celanese.** Une installation d'une capacité de production de 90 000 t/a, construite en 1946 à Bishop, Texas, a été fermée en 1972.

Selon ce procédé, la charge d'hydrocarbures est mélangée avec de l'air comprimé et avec le gaz recyclé contenant les paraffines n'ayant pas réagi : CO, CO_2 et N_2 y sont dans le rapport volumique 1/2/7. L'ensemble est préchauffé à 370° C, sous **$0{,}7.10^6$ Pa abs.,** et oxydé à **450° C.** Après décomposition des peroxydes formés dans une colonne comportant un garnissage de céramiques, les gaz chauds issus du réacteur d'oxydation sont trempés à l'aide d'une solution aqueuse refroidie de formol à 12—14 % poids, puis lavée à l'eau afin de récupérer les composés oxygénés ; les hydrocarbures qui n'ont pas réagi sont séparés et recyclés. Le fractionnement et la purification de la quarantaine de coproduits issus de la transformation sont très complexes ; ils mettent en œuvre des distillations simples, azéotropiques et extractives.

A titre indicatif, l'oxydation de 3 tonnes de n-butane fournit 1 tonne d'acétaldéhyde, 1 tonne de formaldéhyde, 0,586 tonne de méthanol, 0,352 tonne de solvants oxygénés divers et 0,118 tonne d'acétone.

I.4. LA SYNTHESE DE L'ACETALDEHYDE PAR OXYDATION EN PHASE LIQUIDE DE L'ETHYLENE (procédés Wacker-Hoechst)

C'est actuellement le mode de fabrication de l'acétaldéhyde le plus répandu dans le monde. Les études initiales de recherche et de développement effectuées par le Consortium Für Elektrochemische Industrie, organisation affiliée à Wacker Chemie, ont abouti en 1956 à l'élaboration d'un procédé industriel présentant deux variantes. L'une, proposée par **Hoechst**, utilise l'**oxygène** comme agent oxydant, l'autre, examinée par **Wacker**, emploie l'**air.** La commercialisation de ces deux options, assurée par une association, **Aldehyd,** a conduit à la construction de la première unité industrielle en 1960.

I.4.1. Le principe

La transformation comporterait dans son principe la formation avec l'éthylène, en présence de **chlorure de palladium** et en milieu **acide chlorhydrique,** d'un complexe π qui, par un réaménagement intramoléculaire avec l'eau, donnerait, comme espèce active intermédiaire, un hydroxyéthylpalladium, conduisant en définitive à l'acétaldéhyde et au palladium métallique. Il se produirait donc la séquence réactionnelle suivante :

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + 2HCl \rightleftharpoons [PdCl_3 \leftarrow CH_2 = CH_2]^- + Cl^- + 2H^+ \overset{H_2O}{\rightleftharpoons}$$

$$[HO - CH_2 - CH_2 - PdCl_2]^- + 2Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons [PdCl_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - CH_3] + 2Cl^- + 2H^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - CHO + 3H^+ + 4Cl^- + Pd$$

Il est nécessaire ensuite de réoxyder le palladium, de sorte que les réactions à considérer sont les suivantes :

– *Production de l'acétaldéhyde :*

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

– *Oxydation du palladium par le chlorure cuivrique :*

$$Pd + 2CuCl_2 \rightleftharpoons PdCl_2 + 2CuCl$$

L'ensemble de ces deux réactions constitue la première étape du procédé :

$$CH_2 = CH_2 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO + 2CuCl + 2HCl$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -11 \text{ kJ/mol}$$

– *Régénération à l'air ou à l'oxygène du chlorure cuivrique :*

$2CuCl + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -233$ kJ/mol

qui représente la seconde étape du procédé.

Globalement, il se produit la réaction exothermique suivante :

$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad \Delta H^o_{298} = -244$ kJ/mol

D'un point de vue cinétique, on peut montrer que la vitesse de disparition de l'éthylène, donc de production de l'aldéhyde, est de la forme :

$$V = \frac{k\,[PdCl_4^{--}]\,[C_2H_4]}{[H^+]\,[Cl^-]^2}$$

En conséquence, si la présence de chlorure de palladium se révèle favorable, celle d'ions H^+ et Cl^- a un effet inhibiteur. De ce fait, une solution catalytique de chlorure cuivrique sous-stœchiométrique en chlore sera plus active que celle correspondant à la théorie, c'est-à-dire présentant un rapport atomique Cl/Cu = 2/1. Dans ce cas, il y a en effet formation d'oxychlorure de cuivre, sel basique susceptible par neutralisation de réduire la concentration en ions H^+ produits au cours de la réaction.

La transformation a lieu d'une manière générale entre **80 et 90° C**, sous **0,2 à 5,0.10^6 Pa abs.**, et la régénération du système catalytique également, de sorte que les deux opérations peuvent se dérouler conjointement. La solution de catalyseur contient de 50 à 500 fois plus d'atomes de cuivre que de palladium et le rapport atomique Cl/Cu est compris entre 1,4 et 1,8/1. Selon la technologie mise en œuvre, la conversion par passe de l'éthylène peut aller de 20 à 50 % (procédé en une étape) à plus de 90 % (procédé en deux étapes), ce qui évite un recyclage éventuel de la matière première non transformée.

Dans les deux cas, le rendement molaire en acétaldéhyde atteint 95 %. Les principaux sous-produits sont les acides acétique et oxalique, le crotonaldéhyde ainsi que divers composés organiques chlorés (chlorures de méthyle et d'éthyle, chloroéthanol, chloroacétaldéhyde, chlorocrotonaldéhyde, acide chloroacétique, etc.).

Pour éviter le domaine d'inflammabilité du mélange gazeux (8 à 20 % volume d'oxygène à basse pression, 8 à 14 % à pression plus élevée), on doit maintenir le rapport oxygène-éthylène à une valeur en général sous-stœchiométrique, c'est-à-dire admettre une teneur en oxygène inférieure à 8 % volume.

I.4.2. La mise en œuvre industrielle

Les deux variantes du procédé, qui opèrent selon le cas :

- **en une seule étape**, en présence d'**oxygène, avec recyclage** des réactifs non transformés, selon le schéma étudié par Hoechst,
- **en deux étapes**, en présence d'**air**, **sans recyclage**, suivant le schéma examiné par Wacker-Chemie,

s'appuient sur la possibilité qu'il y a ou non de réaliser simultanément la production de l'acétaldéhyde et la régénération du chlorure cuivrique.

I.4.2.1. Le procédé Wacker-Hoechst en une étape (Fig. VIII.3)

Dans cette version, de l'éthylène haute pureté (99,8 % volume) et de l'oxygène (99,5 % volume), mélangé à de la vapeur d'eau de dilution, sont admis à des niveaux différents à la base d'un réacteur en titane de plus de 20 m de haut, comportant 10 à 15 plateaux perforés et dans lequel séjourne un volant de solution catalytique. La transformation se déroule sous **0,3 à 0,5.10^{6} Pa abs.**, à une température maintenue aux environs de **120–130° C** par vaporisation d'une fraction du milieu réactionnel (eau notamment), qui assure l'évacuation des calories dégagées par l'oxydation de l'éthylène.

Les effluents sortant en tête du réacteur passent dans un séparateur où ils se condensent partiellement. La phase liquide récupérée est recyclée ; les gaz restants sont alors introduits dans une tour de trempe qui ramène leur température de 125 à 50° C, puis dans une colonne de lavage à l'eau de façon à récupérer les faibles quantités d'acétaldéhyde entraînées par les gaz résiduaires. Ceux-ci, riches en éthylène non converti, sont recomprimés et renvoyés vers la zone de réaction ; une faible partie (1 %) est purgée afin d'éviter l'accumulation d'inertes (azote en particulier) dans la boucle de recyclage. L'acétaldéhyde dilué (8 à 10 % poids), issu de la trempe et du lavage à l'eau, est concentré et purifié, tout d'abord par entraînement à la vapeur des légers dans une colonne comportant de l'ordre de 25 plateaux, puis par élimination des lourds et de l'eau dans une seconde tour (20 plateaux). L'acétaldéhyde à 99,7–99,9 % poids est récupéré en tête. Un soutirage latéral assure la séparation du crotonaldéhyde sous-produit ainsi que de divers autres composés organiques ; le fond est constitué principalement d'eau, d'acide acétique et de produits plus lourds ; une fraction est purgée, mais l'essentiel est recyclé au lavage.

Il se produit au cours de l'oxydation une certaine détérioration de la solution catalytique conduisant à la formation d'oxalate de cuivre. Un régénérateur opérant sur la phase liquide provenant du séparateur, vers 170° C, en présence d'oxygène, permet de décomposer les produits ainsi formés et de restaurer l'activité du catalyseur. Un appoint en acide chlorhydrique (30 % poids) est effectué au niveau du réacteur.

– *Régénération à l'air ou à l'oxygène du chlorure cuivrique :*

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -233\ kJ/mol$$

qui représente la seconde étape du procédé.

Globalement, il se produit la réaction exothermique suivante :

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CHO \qquad \Delta H^o_{298} = -244\ kJ/mol$$

D'un point de vue cinétique, on peut montrer que la vitesse de disparition de l'éthylène, donc de production de l'aldéhyde, est de la forme :

$$V = \frac{k\,[PdCl_4^{--}]\,[C_2H_4]}{[H^+]\,[Cl^-]^2}$$

En conséquence, si la présence de chlorure de palladium se révèle favorable, celle d'ions H^+ et Cl^- a un effet inhibiteur. De ce fait, une solution catalytique de chlorure cuivrique sous-stœchiométrique en chlore sera plus active que celle correspondant à la théorie, c'est-à-dire présentant un rapport atomique Cl/Cu = 2/1. Dans ce cas, il y a en effet formation d'oxychlorure de cuivre, sel basique susceptible par neutralisation de réduire la concentration en ions H^+ produits au cours de la réaction.

La transformation a lieu d'une manière générale entre **80 et 90° C**, sous **0,2 à 5,0.10⁶ Pa abs.**, et la régénération du système catalytique également, de sorte que les deux opérations peuvent se dérouler conjointement. La solution de catalyseur contient de 50 à 500 fois plus d'atomes de cuivre que de palladium et le rapport atomique Cl/Cu est compris entre 1,4 et 1,8/1. Selon la technologie mise en œuvre, la conversion par passe de l'éthylène peut aller de 20 à 50 % (procédé en une étape) à plus de 90 % (procédé en deux étapes), ce qui évite un recyclage éventuel de la matière première non transformée.

Dans les deux cas, le rendement molaire en acétaldéhyde atteint 95 %. Les principaux sous-produits sont les acides acétique et oxalique, le crotonaldéhyde ainsi que divers composés organiques chlorés (chlorures de méthyle et d'éthyle, chloroéthanol, chloroacétaldéhyde, chlorocrotonaldéhyde, acide chloroacétique, etc.).

Pour éviter le domaine d'inflammabilité du mélange gazeux (8 à 20 % volume d'oxygène à basse pression, 8 à 14 % à pression plus élevée), on doit maintenir le rapport oxygène-éthylène à une valeur en général sous-stœchiométrique, c'est-à-dire admettre une teneur en oxygène inférieure à 8 % volume.

I.4.2. La mise en œuvre industrielle

Les deux variantes du procédé, qui opèrent selon le cas :

- **en une seule étape**, en présence d'**oxygène, avec recyclage** des réactifs non transformés, selon le schéma étudié par Hoechst,
- **en deux étapes**, en présence d'**air, sans recyclage**, suivant le schéma examiné par Wacker-Chemie,

s'appuient sur la possibilité qu'il y a ou non de réaliser simultanément la production de l'acétaldéhyde et la régénération du chlorure cuivrique.

I.4.2.1. Le procédé Wacker-Hoechst en une étape (Fig. VIII.3)

Dans cette version, de l'éthylène haute pureté (99,8 % volume) et de l'oxygène (99,5 % volume), mélangé à de la vapeur d'eau de dilution, sont admis à des niveaux différents à la base d'un réacteur en titane de plus de 20 m de haut, comportant 10 à 15 plateaux perforés et dans lequel séjourne un volant de solution catalytique. La transformation se déroule sous **0,3 à 0,5.10^{6} Pa abs.**, à une température maintenue aux environs de **120–130° C** par vaporisation d'une fraction du milieu réactionnel (eau notamment), qui assure l'évacuation des calories dégagées par l'oxydation de l'éthylène.

Les effluents sortant en tête du réacteur passent dans un séparateur où ils se condensent partiellement. La phase liquide récupérée est recyclée ; les gaz restants sont alors introduits dans une tour de trempe qui ramène leur température de 125 à 50° C, puis dans une colonne de lavage à l'eau de façon à récupérer les faibles quantités d'acétaldéhyde entraînées par les gaz résiduaires. Ceux-ci, riches en éthylène non converti, sont recomprimés et renvoyés vers la zone de réaction ; une faible partie (1 %) est purgée afin d'éviter l'accumulation d'inertes (azote en particulier) dans la boucle de recyclage. L'acétaldéhyde dilué (8 à 10 % poids), issu de la trempe et du lavage à l'eau, est concentré et purifié, tout d'abord par entraînement à la vapeur des légers dans une colonne comportant de l'ordre de 25 plateaux, puis par élimination des lourds et de l'eau dans une seconde tour (20 plateaux). L'acétaldéhyde à 99,7–99,9 % poids est récupéré en tête. Un soutirage latéral assure la séparation du crotonaldéhyde sous-produit ainsi que de divers autres composés organiques ; le fond est constitué principalement d'eau, d'acide acétique et de produits plus lourds ; une fraction est purgée, mais l'essentiel est recyclé au lavage.

Il se produit au cours de l'oxydation une certaine détérioration de la solution catalytique conduisant à la formation d'oxalate de cuivre. Un régénérateur opérant sur la phase liquide provenant du séparateur, vers 170° C, en présence d'oxygène, permet de décomposer les produits ainsi formés et de restaurer l'activité du catalyseur. Un appoint en acide chlorhydrique (30 % poids) est effectué au niveau du réacteur.

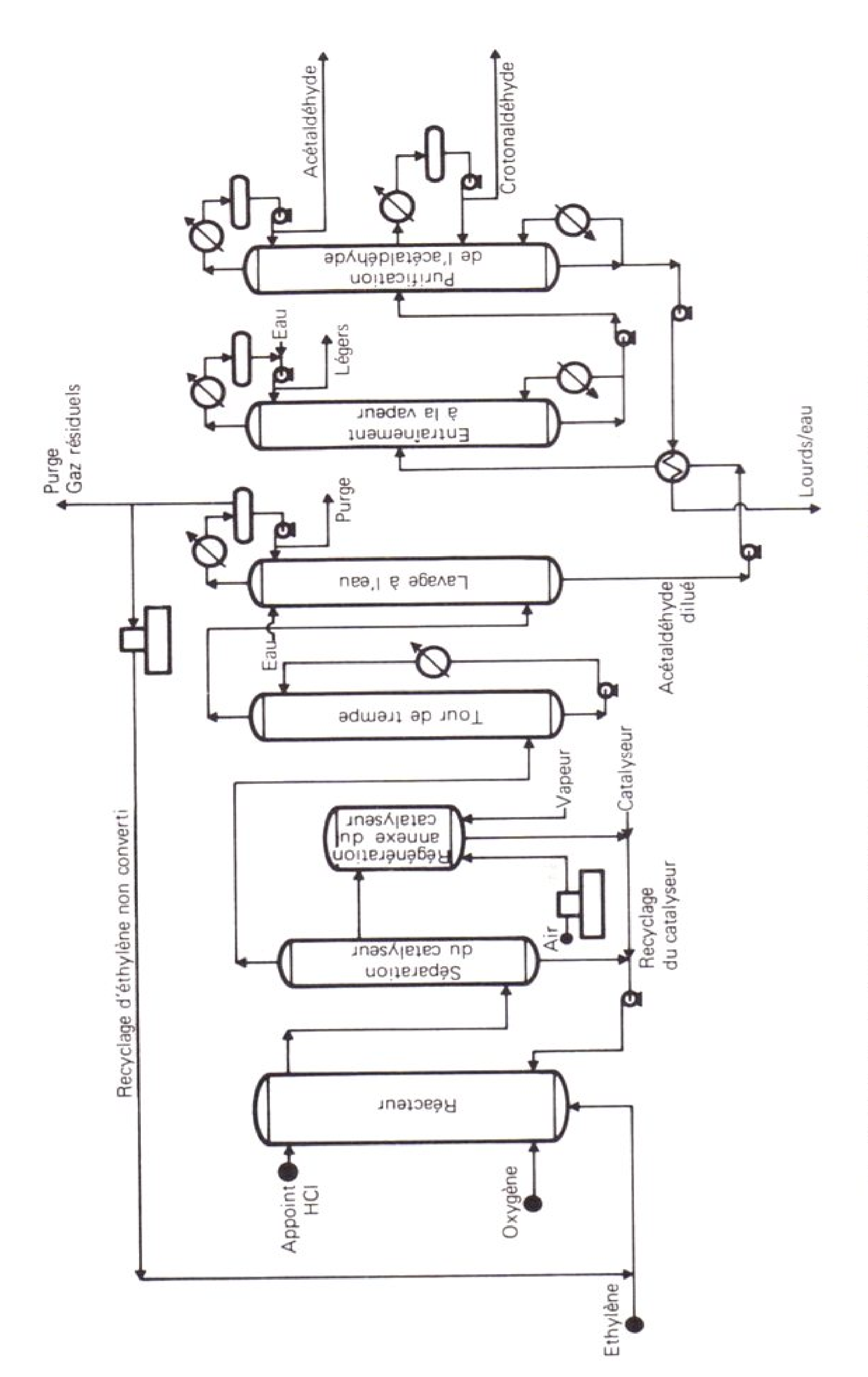


Fig. VIII.3. Production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène. Procédé Wacker-Hoechst en une étape.

Pour mieux résister à la corrosion acide, les équipements sont en acier inoxydable, voire même en titane, ou pourvus de revêtements (titane, élastomères, etc.).

Dans ce type de procédé, la conversion par passe de l'éthylène est de l'ordre de 25 à 30 %, le rendement global d'environ 94 % molaire par rapport à la charge fraîche, 90 % molaire par rapport à l'oxygène.

I.4.2.2. Le procédé Wacker-Hoechst en deux étapes (Fig. VIII.4)

Cette version présente l'avantage de pouvoir admettre de l'éthylène moins pur (95 % volume) et de l'air comme oxydant ; elle est par contre plus onéreuse en investissements, bien qu'il n'y ait plus dans ce cas de recyclage des réactifs non transformés.

L'éthylène et la solution catalytique sont introduits simultanément dans un réacteur tubulaire en titane qui opère vers **110° C**, sous **0,8–0,9.10^{6} Pa abs.** L'effluent qui en sort est détendu à pression atmosphérique. Etant donné la chaleur dégagée par la réaction, l'acétaldéhyde et l'eau se retrouvent en phase vapeur.

La phase liquide, essentiellement constituée du catalyseur, est pompée à 1,0.10^{6} Pa abs. dans le régénérateur de chlorure cuivrique ; il s'agit également d'un réacteur tubulaire, opérant à 100° C, dans lequel est par ailleurs injecté de l'air comprimé. Après séparation par détente des gaz résiduaires (azote surtout), la solution catalytique régénérée est renvoyée pour l'essentiel à la première étape de transformation. Une faible fraction est purgée et chauffée à 160° C pour détruire les produits de dégradation formés (oxalate de cuivre).

Le mélange gazeux acétaldéhyde-eau, obtenu par détente, est tout d'abord concentré à 60–90 % poids dans une distillation primaire (10 plateaux). Puis les légers et les lourds (eau, acide acétique, etc.) sont retirés dans une série de deux colonnes à distiller comportant respectivement de l'ordre de 25 et 20 plateaux réels, la dernière étant par ailleurs pourvue d'un soutirage latéral constitué surtout d'aldéhydes chlorés.

Dans la variante en deux étapes, la conversion par passe de l'éthylène atteint 97–98 %, le rendement molaire 94–95 %.

I.5. LES AUTRES MODES INDUSTRIELS D'OBTENTION DE L'ACETALDEHYDE

Parmi les diverses autres voies ayant conduit à des développements industriels ou susceptibles d'en connaître prochainement, on peut citer :

– La coproduction d'acétaldéhyde dans certains procédés de fabrication de l'acrylonitrile (voir chapitre XI, paragraphe IV) ou encore dans la technique **Shell** de production simultanée d'acétone et de glycérine à partir de propylène (voir chapitre X, paragraphe II.2). L'unité construite par Shell à Norco, Louisiane, fermée en 1980, était à même de fournir 5 000 t/a d'acétaldéhyde.

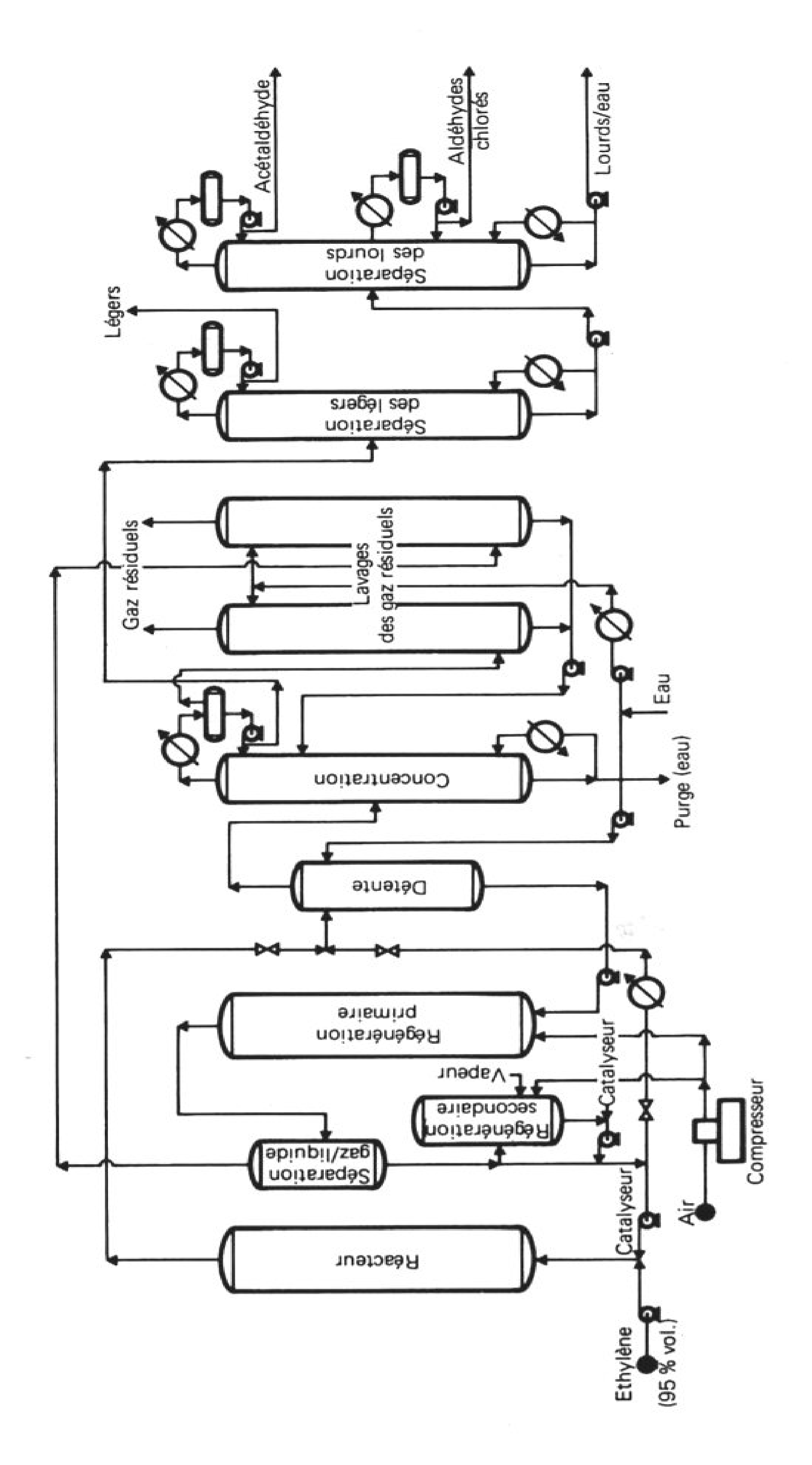


Fig. VIII.4. Production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène. Procédé Wacker-Hoechst en deux étapes.

– La synthèse en une seule étape de l'acétaldéhyde à partir d'un mélange H_2/CO = 3/1, proposée en 1974–1975 par **Union Carbide.** La transformation est réalisée en présence d'un catalyseur à base de **rhodium** (5 % poids) déposé sur silice, vers **300° C**, sous **2.10⁶ Pa abs.** ; elle donne lieu à divers produits oxygénés, dont l'acétaldéhyde (24 % poids), l'acide acétique (20) et l'éthanol (16).

I.6. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau VIII.1 rassemble diverses informations économiques sur la production d'acétaldéhyde par hydratation de l'acétylène et oxydation en phase liquide de l'éthylène selon la technologie Wacker-Hoechst en une ou deux étapes.

Tableau VIII.1

Production d'acétaldéhyde. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Procédé	Hydratation de l'acétylène	Oxydation de l'éthylène	
Technologie type	Chisso	Wacker-Hoechst	
		En une étape	En deux étapes
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	100	110	170
Consommations par tonne d'acétaldéhyde :			
Matières premières :			
Acétylène (t)	0,620	–	–
Ethylène (t)	–	0,675	0,675
Oxygène (Nm^3)	–	280	–
Utilités :			
Vapeur (t)	2	1,2	1,2
Electricité (kWh)	350	100	500
Eau de refroidissement (m^3)	250	200	220
Eau à 12° C (m^3)	–	–	15
Eau de procédé (m^3)	1	6	–
Eau traitée (m^3)	–	2	2
Produits chimiques et catalyseur (FF) :	120	40	40
Acide chlorhydrique (100 %) (kg)	–	10	50
Acide sulfurique (kg)	5	–	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	4	5

I.7. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau VIII.2 donne un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'acétaldéhyde.

Tableau VIII.2

Spécifications commerciales moyennes de l'acétaldéhyde

Pureté (% pds) mini.	99,5
Densité (15,6° C/15,6° C)	0,78–0,79
Acidité (comptée en acide acétique – % pds) maxi.	0,1
Coloration (Pt–CO) (ppm) maxi.	10

Le tableau VIII.3 fournit les principaux usages de l'acétaldéhyde en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau VIII.3

Production et consommation d'acétaldéhyde en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Acide acétique Acide peracétique	60	77	67
Pentaérythritol	5	7	2
Pyridines synthétiques	4	9	–
Acétate d'éthyle	20	–	20
Glyoxal	–	3	–
Pentanol	–	–	2
Divers	11	4	9
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Ethylène	77	96	100
Acétylène	14	–	–
Ethanol	9	4	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	480	380	320
Capacité (10^3 t/a)	800	660	630
Consommation (10^3 t/a)	465	370	295

II. L'ACIDE ACETIQUE

Hormis la production de vinaigre pour usages alimentaires, la fabrication, par fermentation de l'éthanol, d'acide acétique dilué destiné à des applications industrielles a pratiquement disparu pour faire place surtout aux procédés de synthèse à partir des hydrocarbures. Il existe actuellement, en dehors de la distillation du bois, à l'origine très largement pratiquée aux Etats-Unis et encore à faible échelle dans certains pays européens, trois voies principales de production d'acide acétique concentré (d_4^{20} = 1,0492, F = 16,6° C, $E_{1,013}$ = 118,5° C) :

- L'oxydation en phase liquide de l'acétaldéhyde.
- L'oxydation directe ou non des hydrocarbures en phase liquide.
- La carbonylation du méthanol, connue depuis longtemps, mais dans sa version commerciale la plus récente à même de supplanter les autres technologies ; elle représente déjà plus du tiers des capacités installées dans le monde.

II.1. LA SYNTHESE DE L'ACIDE ACETIQUE PAR OXYDATION EN PHASE LIQUIDE DE L'ACETALDEHYDE

L'oxydation catalytique en phase liquide de l'acétaldéhyde en acide acétique par l'air ou l'oxygène est encore très largement répandue, puisqu'elle intervient pour 40 % environ des capacités de production installées dans le monde.

II.1.1. Le principe

La transformation met en œuvre la réaction exothermique suivante :

$$CH_3CHO + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3COOH \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -265 \text{ kJ/mol}$$

Elle est en général effectuée **en phase liquide,** en présence de sels de **manganèse, cobalt ou cuivre** (acétates), selon un mécanisme radicalaire en chaîne passant par la formation intermédiaire d'acide peracétique ; celui-ci peut soit se décomposer en acétaldéhyde et oxygène, soit réagir avec les constituants du milieu réactionnel pour donner un complexe métallique mixte de l'acétaldéhyde et du peracide.

Alors que les sels de cobalt ou de manganèse catalysent l'oxydation proprement dite, l'effet de l'acétate de cuivre porte essentiellement sur la décomposition de ce complexe en acide acétique.

La réaction a lieu dans des conditions légèrement différentes selon la nature de l'oxydant employé. Elles se résument ainsi :

Oxydant	Air	Oxygène
Température (^{o} C)	55–65	70–80
Pression (10^6 Pa abs) (1)	0,2–1,0	0,15–0,30
Conversion par passe (%)	91–92	96–98
Rendement (% mol.)	93–94	95–96

Les principaux sous-produits sont le formaldéhyde, l'acide formique, les acétates de méthyle et d'éthyle, l'acétone, le gaz carbonique, etc., l'oxyde d'éthylène et le diacétate d'éthylène glycol, lorsque l'acétaldéhyde utilisé provient de la transformation de l'éthylène.

L'oxydation peut également se dérouler **en phase vapeur**, en présence d'eau et d'un système catalytique à base de **palladium**, vers **200–250° C**, sous **0,2 à 1,0.10^6 Pa abs.**, avec une conversion par passe de l'acétaldéhyde supérieure à 45 % et un rendement molaire en acide de 92 %.

II.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. VIII.5)

Seule l'oxydation en phase liquide a jusqu'à présent été industrialisée, notamment par **Hoechst** qui utilise l'**oxygène** comme agent oxydant. L'acétaldéhyde d'appoint à 99,0–99,8 % poids de pureté, ainsi qu'un recyclage d'aldéhyde et d'acide acétiques contenant les sels métalliques utilisés comme catalyseurs en solution, sont introduits au sommet d'un réacteur dans lequel circule un contre-courant d'air, préalablement comprimé et lavé à l'acide acétique.

L'élimination des calories dégagées par la réaction s'obtient par circulation forcée d'une fraction du milieu réactionnel au travers d'un échangeur externe. Les conditions opératoires sont telles qu'il s'établit un régime de concentration stationnaire en acétaldéhyde à un niveau de l'ordre de 5 % poids.

Les gaz résiduaires qui entraînent de faibles quantités de produits et de réactifs sont lavés à l'eau et à l'acide acétique brut, avant d'être rejetés à l'atmosphère ; les condensats récupérés sont recyclés.

Le soutirage liquide, effectué sur le réacteur, est tout d'abord débarrassé de la majeure partie de l'acide peracétique qu'il contient par chauffage en atmosphère inerte vers 85–90° C, puis distillé.

Cette opération de fractionnement est réalisée dans une série de quatre colonnes, permettant successivement :

(1) Une pression de 0,12.10^6 Pa abs. est suffisante pour maintenir à 50° C l'acétaldéhyde en phase liquide.

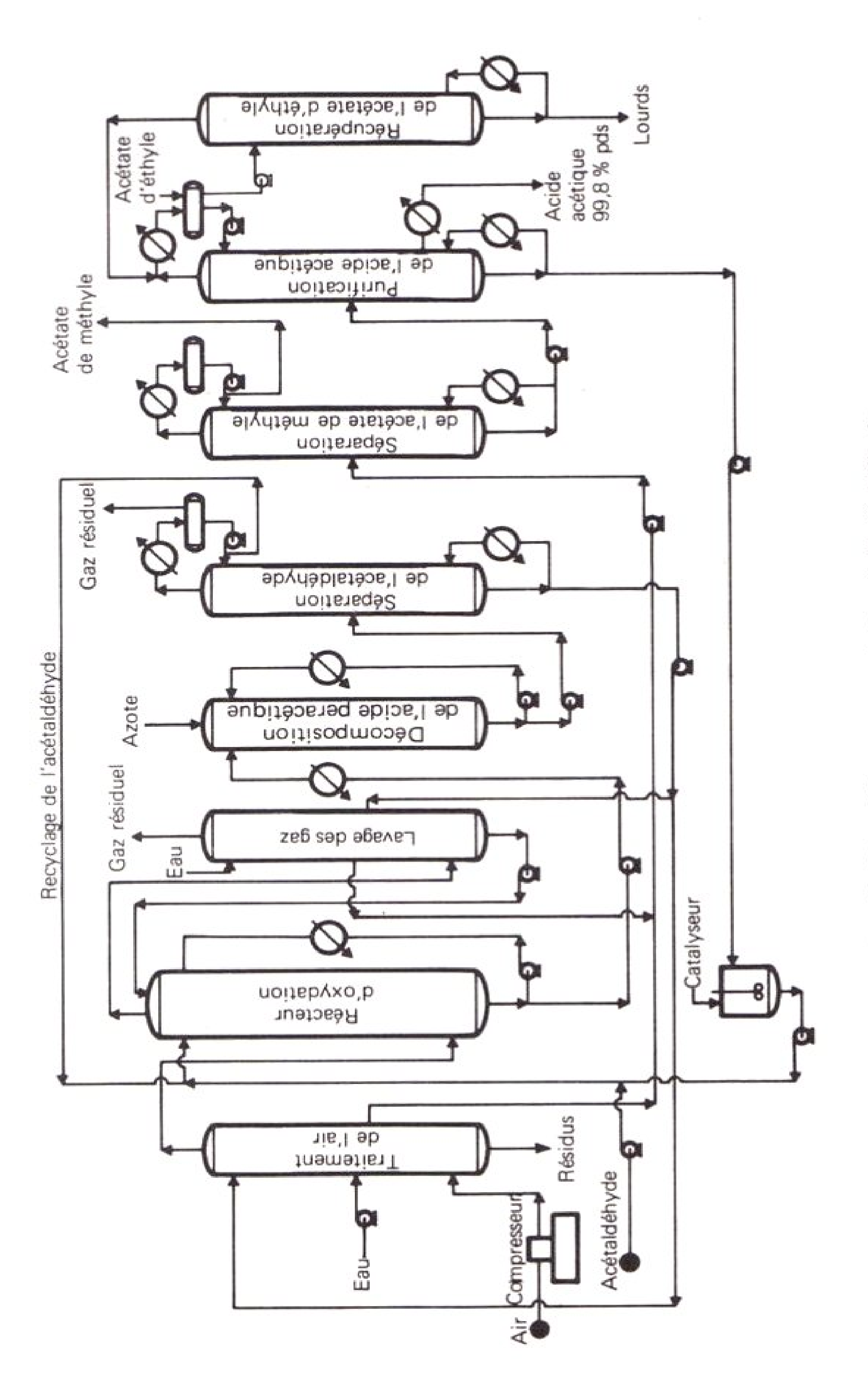


Fig. VIII.5. Production d'acide acétique par oxydation de l'acétaldéhyde.

— La séparation en distillat de l'acétaldéhyde non converti, qui est alors recyclé à la section de réaction, et en fond d'une fraction riche en acide acétique utilisée pour les lavages de l'air et des gaz résiduaires.

— L'élimination en tête de l'acétate de méthyle sous-produit, dans une tour de distillation alimentée par l'effluent du prélavage de l'air et fournissant en fond de l'acide acétique brut.

— La purification de l'acide acétique ainsi obtenu, par séparation en distillat de l'eau, sous la forme d'un hétéroazéotrope avec l'acétate d'éthyle ($E_{1,013}$ = 70,4° C, teneur en eau (% poids) = 8,5) ; par refroidissement et décantation, il se forme deux couches : la fraction organique supérieure, à 97 % poids d'acétate, est utilisée comme reflux ; la fraction aqueuse inférieure, à 93 % poids d'eau, est envoyée à la dernière colonne. Un soutirage latéral fournit de l'acide acétique glacial à 99,8 % poids de pureté. Le fond, constitué principalement d'acétates métalliques, est recyclé au réacteur. Cette purification s'effectue en présence de permanganate de potassium ou de bichromate de sodium, afin d'enlever les traces de contaminants susceptibles de colorer le produit final.

— La récupération de l'acétate d'éthyle contenu dans la phase aqueuse par distillation azéotropique.

Etant donné les risques importants de corrosion, la majeure partie des équipements est en acier inoxydable ou, éventuellement, avec un revêtement en aluminium.

II.2. LA PRODUCTION D'ACIDE ACETIQUE PAR OXYDATION DES HYDROCARBURES

Cette méthode peut en principe s'appliquer à l'oxydation de tout hydrocarbure paraffinique ou oléfinique, pur ou en mélange, à l'aide d'air parfois enrichi en oxygène. Les réalisations industrielles portent surtout sur le traitement des paraffines (propane, n-butane et essence légère). Cependant, de nombreux développements ont été entrepris sur la transformation des oléfines, et plus précisément des n-butènes, que ce soit par oxydation directe ou indirecte (via la formation d'acétates) ; ils n'ont abouti à la construction d'unités qu'en Europe de l'Ouest.

II.2.1. L'oxydation des hydrocarbures paraffiniques

D'une manière générale, cette opération s'effectue **en phase liquide**, selon un mécanisme réactionnel radicalaire en chaîne, dont l'étape fondamentale est la formation d'hydroperoxydes, susceptibles ensuite, par réaction et rupture, d'engendrer une très grande variété de composés oxygénés ; la dispersion des produits est d'autant plus importante que la matière première employée est complexe.

Comme dans toutes les transformations de ce type, c'est-à-dire autocatalytiques, la période d'induction est relativement longue. Pour la réduire, on fait appel à des catalyseurs : ce sont des sels solubles de **cobalt, chrome, vanadium ou manganèse,** le plus souvent des acétates. La vitesse d'oxydation est d'autant plus élevée que le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure l'est aussi et que la chaîne est linéaire ; ainsi, lorsqu'elle est de 1 pour l'éthane, elle atteint 100 pour le propane, 500 pour le n-butane et 1 000 pour le n-pentane.

La température d'oxydation est en général comprise entre 130 et 200° C, de préférence **160 à 180° C** ; la pression doit être suffisante pour maintenir le milieu en phase liquide, soit **4,5 à 5,5.10^6 Pa abs.** lorsqu'il s'agit de **n-butane, 2,0 à 4,0.10^6 Pa abs.** dans le cas de **naphta.**

II.2.1.1. L'oxydation du n-butane

La transformation du n-butane en acide acétique s'effectue selon la réaction globale suivante :

$$C_4H_{10} + 5/2\,O_2 \rightarrow 2\,CH_3COOH + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -990 \text{ kJ/mol}$$

De nombreux produits secondaires apparaissent également ; il est possible de les classer en deux grandes catégories :

- Ceux dont la température d'ébullition est inférieure à celle de l'eau : acétate d'éthyle, méthyléthylcétone, méthylvinylcétone, etc.
- Ceux au contraire dont la température d'ébullition est supérieure à celle de l'eau : acides formique, propionique, acrylique, butyrique, succinique, etc., diméthylglyoxal, acétylacétone, acétonylacétone, butyrolactone, etc.

L'acide formique a cependant un comportement particulier, qui complique sensiblement le schéma de séparation des divers produits formés et de purification de l'acide acétique ; bouillant à une température voisine de celle de l'eau ($E_{1,013}$ = 100,7° C), il donne lieu par ailleurs avec elle à la formation d'un azéotrope dont le point d'ébullition est supérieur à ceux des constituants purs ($E_{1,013}$ = 107,2° C, teneur en eau (% poids) = 22,6). Sa séparation nécessite donc la mise en œuvre de distillations aézotropique ou extractive.

C'est également le cas du diméthylglyoxal qui, même en très faibles quantités, colore en jaune l'acide acétique et le rend impropre à certaines applications. Cette impureté ne peut être éliminée que par un traitement spécifique à l'hydroxylamine.

En première approximation, les rendements, exprimés en pourcentage de carbone, en ces divers produits, sont les suivants :

Acides formique, propionique, etc.	4
Gaz carbonique et oxyde de carbone	17
Esters et cétones	22
Acide acétique	57
Total	100

La diversité des composés formés ne faisant que croître avec la complexité de la charge, il y a une très grande similitude entre les schémas de traitement des effluents provenant de l'oxydation du n-butane et de celle d'une essence légère (voir figure VIII.6).

Les principaux promoteurs de cette technologie sont **Celanese,** dont la première unité à Pampa, Texas (230 000 t/a) date de 1952 et **Hüls,** dont l'unité de Marl (40 000 t/a) est actuellement fermée ; le premier préconise l'oxydation en présence de sels de cobalt ou de manganèse, le second effectuait la transformation sans catalyseur. Parmi les autres détenteurs de procédés, on trouve notamment **Distillers, Union Carbide,** etc.

II.2.1.2. L'oxydation des essences légères (Fig. VIII.6)

Le procédé, mis au point par **Distillers,** et industrialisé par **B.P. Chemicals** en Grande-Bretagne à Saltend (190 000 t/a) ainsi qu'en **Union Soviétique** à Yerevan (35 000 t/a), par **Rhône-Poulenc** en France à Pont-de-Claix (35 000 t/a) et par **Dainippon Chemical** au Japon dans une installation actuellement fermée (15 000 t/a), opère sur une essence légère (naphta) dont le point de coupe supérieur est en général de 95° C.

L'oxydation s'effectue par l'**air** dans des réacteurs en forme de tours, conçus pour réaliser un mélange efficace des phases gazeuse et liquide et pour assurer un bon contrôle de la température, la réaction étant fortement exothermique :

$$\Delta H \simeq -420 \text{ kJ/mol d'oxygène transformé.}$$

Les conditions opératoires moyennes sont les suivantes :

- Température : **180–185° C.**
- Pression : **4,5–5,0.10^6 Pa abs.**
- Le rapport poids d'oxygène sur poids de charge doit être au moins égal à 0,5 à l'entrée des réacteurs.

La chaleur de réaction est utilisée à la production de vapeur basse pression.

A côté de l'acide acétique il se forme principalement des acides formique, propionique, butyrique et succinique, ainsi que du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau et quelques composés oxygénés lourds. Les autres sous-produits (acides oxalique, glutarique, adipique, etc.) sont recyclés aux réacteurs.

L'emploi d'un catalyseur à base de **cobalt** permet d'accroître le rendement en acide acétique, aux dépens en particulier de l'acide formique et aussi de la quantité globale d'acides valorisables. Par ailleurs, en modifiant les conditions d'opération, on peut ajuster les productions respectives des différents acides. Ainsi, dans l'unité de Rhône-Poulenc, on se limite pratiquement à la fabrication des acides formique, acétique et propionique.

D'une manière générale, le principe du traitement des effluents des réacteurs est le suivant :

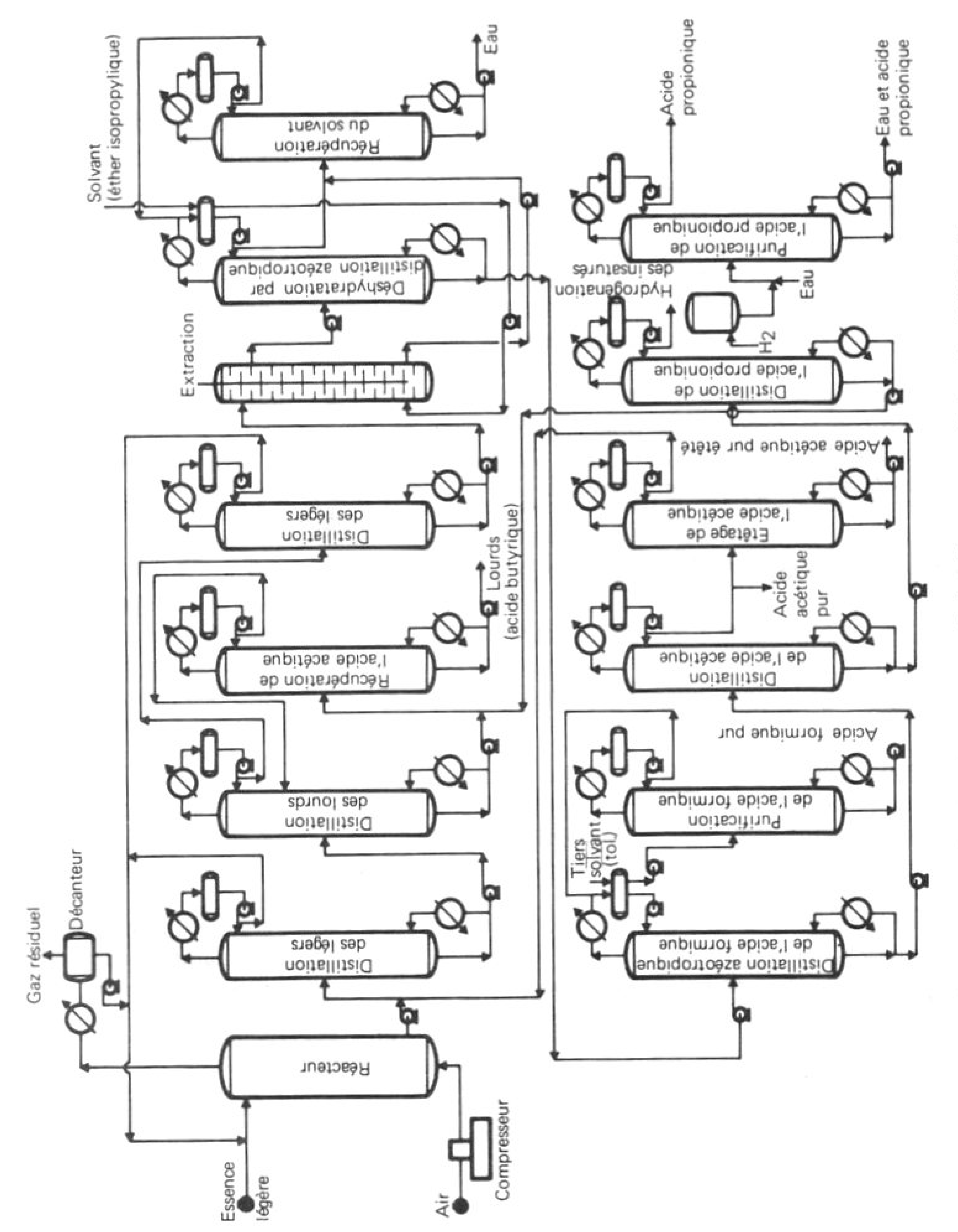


Fig. VIII.6. Production d'acide acétique par oxydation d'une essence légère. Procédé Distillers.

— Les produits gazeux sont refroidis jusqu'à la température ambiante pour condenser la majeure partie des constituants les moins volatils, puis au-dessous de 0° C pour récupérer les hydrocarbures non transformés. Un système d'échange de chaleur approprié, allié à des turbines de détente opérant sur l'effluent gazeux, permet d'éviter l'utilisation d'une machine à froid.

— Les produits liquides sont traités dans un ensemble complexe de colonnes à distiller (13 environ). Ils sont tout d'abord étêtés et équeutés. La majeure partie de l'eau est retirée par distillation azéotropique en présence d'éther isopropylique. Une nouvelle opération de ce type, utilisant le toluène, permet ensuite d'isoler l'acide formique que l'on purifie. Enfin, les acides acétique et propionique purs sont séparés et purifiés par simples distillations. Un traitement hydrogénant, destiné à éliminer toutes traces de composés insaturés, doit cependant être pratiqué sur l'acide propionique avant sa purification définitive. L'acide succinique peut être, selon le cas, isolé des produits résiduaires par cristallisation.

Pour résister à la corrosion par les acides organiques, la section réaction de l'installation est construite en un acier inoxydable stabilisé au titane ou au niobium (Cr : 18 %, Ni : 14,5 %, Mo : 2,5 à 3 %, Ti : 0,3 à 0,5 % ou Nb : 0,6 à 0,8 %) et une grande partie de la section séparation est en cuivre.

II.2.2. L'oxydation des hydrocarbures oléfiniques

L'acide acétique peut être obtenu par oxydation directe de l'éthylène, mais il s'agit dans ce cas d'une variante en une seule étape des schémas industriels comportant la fabrication et la purification intermédiaire de l'acétaldéhyde et qui, pour le moment, offrent un meilleur rendement global.

Des développements ont également été entrepris pour fabriquer l'acide acétique à partir de propylène en opérant notamment en phase gazeuse, en présence de catalyseurs à base d'oxydes métalliques (U, W, Mo, Ti, etc.) et de vapeur d'eau, entre 250 et 400° C, à pression atmosphérique, avec des rendements molaires ne dépassant pas 50 à 70 %.

Cependant, l'oléfine de choix pour la synthèse de l'acide acétique reste, malgré le peu de réalisations industrielles dans le domaine, les n-butènes. La transformation est réalisée soit directement en phases vapeur ou liquide, soit indirectement en passant par exemple par la formation intermédiaire d'acétates.

II.2.2.1. L'oxydation directe des n-butènes

La réaction globale suivante :

$$nC_4H_8 + 2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -985 \text{ kJ/mol de butènes}$$

peut s'effectuer sur le mélange des isomères, étant donné l'équilibre thermodynamique existant entre les butènes-1 et -2, à même de réalimenter en permanence le système dans

l'espèce la plus rapidement transformée. Il semble que l'acétaldéhyde et l'acétone constituent des intermédiaires privilégiés de l'oxydation des n-butènes.

Celle-ci est de préférence conduite **en phase gazeuse,** en présence d'un excès d'**oxygène** (rapport molaire oxygène/n-butènes de 10 à 25), afin d'obtenir la conversion par passe maximale (60 à 90 %) tout en maintenant une sélectivité élevée (50 à 70 % molaire). La vapeur d'eau et l'oxygène ont alors des influences complémentaires.

La transformation a lieu entre **250 et 300° C,** sous **1,5 à $3{,}0.10^6$ Pa abs.,** en présence de catalyseurs à base d'**oxydes de vanadium promus** par divers autres métaux (Ti, Zn, Al, etc.). Il se forme de nombreux sous-produits, notamment des acides (formique, maléique, propionique, acrylique, etc.), des aldéhydes (formol, acétaldéhyde, etc.), des alcools (isopropanol, butanol, etc.), des cétones (acétone, méthyléthylcétone, etc.), des esters, de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, etc.

Le schéma d'une installation industrielle est constitué dans son principe de deux sections principales :

– La première comporte l'introduction de la charge de n-butènes préchauffée dans un réacteur d'oxydation à l'air, opérant sous pression en lits catalytiques fixes ou fluidisés, et conçu pour assurer l'évacuation des calories dégagées au cours de la transformation par production de vapeur d'eau.

– La seconde prévoit tout d'abord l'élimination des gaz résiduels par détente, puis la séparation des divers constituants de l'effluent du réacteur dans une suite relativement complexe de distillations simples ou azéotropiques, incluant éventuellement des dispositifs d'extraction par solvants.

Ce type de procédé a été en particulier développé par **Chemische Werke Hüls,** etc., mais le manque de sélectivité de l'opération, encore plus important qu'il ne l'est dans l'oxydation du n-butane, a compromis le passage au stade industriel.

II.2.2.2. L'oxydation indirecte des n-butènes (Fig. VIII.7)

Pour remédier aux inconvénients de la transformation directe des n-butènes, **Bayer** a mis au point un procédé d'oxydation indirecte susceptible d'améliorer la sélectivité globale de l'opération et qui consiste à passer par la formation intermédiaire d'acétate de butyle secondaire. La production d'acide acétique se fait alors en deux étapes selon le schéma réactionnel suivant :

– *Estérification :*

$$n\,C_4H_8 + CH_3-COOH \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}-O-\overset{\substack{O\\\|}}{C}-CH_3$$

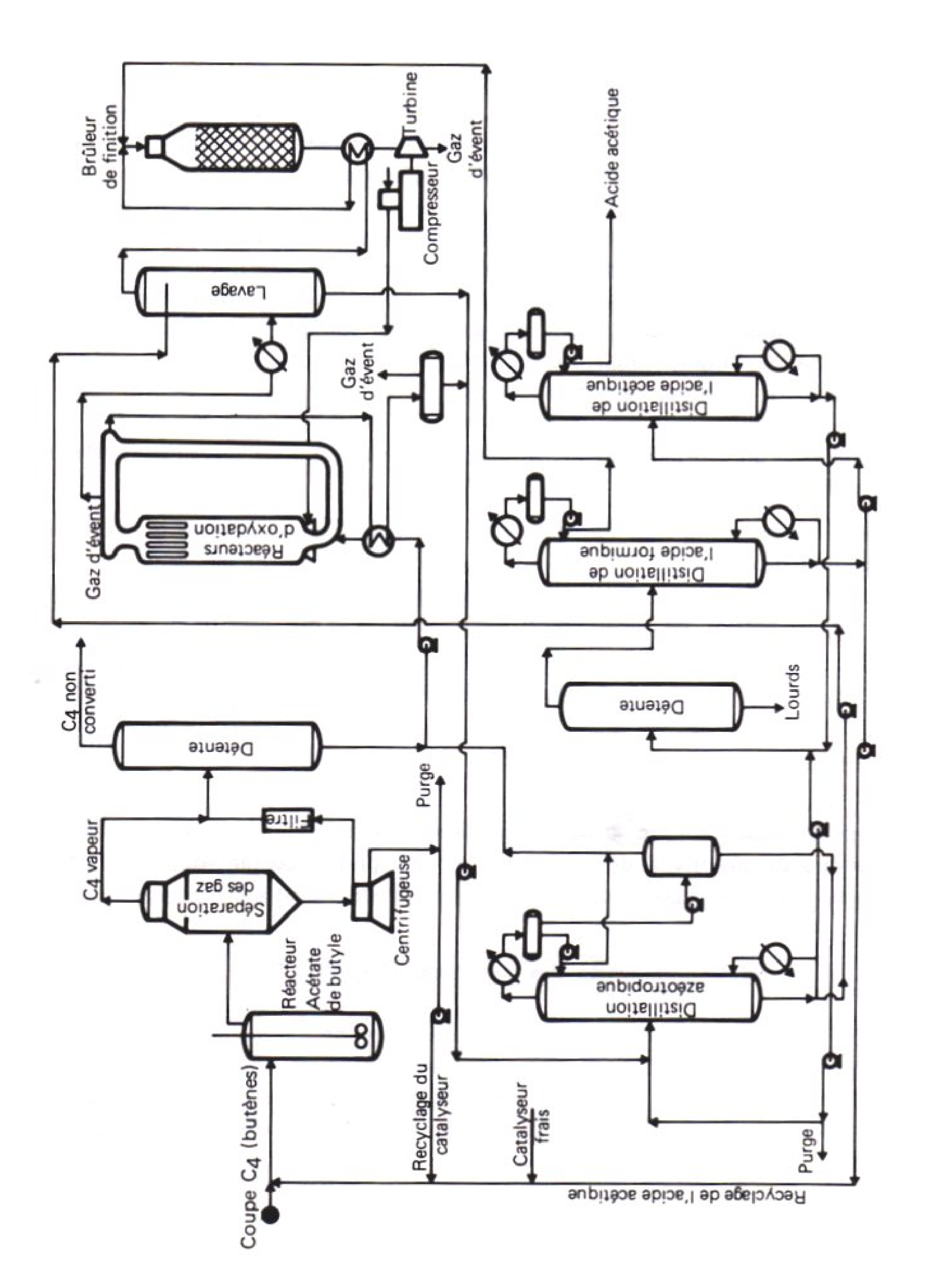


Fig. VIII.7. Production d'acide acétique par oxydation des n-butènes. Procédé Bayer.

– *Craquage :*

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle |}{\overset{CH_3}{CH}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3+2O_2 \rightarrow 3CH_3COOH$$

En pratique, le procédé Bayer (Fig. VIII.7), dont l'industrialisation n'a pas encore eu lieu, part d'une coupe C_4 de vapocraquage par exemple, dont on a extrait le butadiène ainsi que l'isobutène et qui est donc constituée à 20 % poids environ de butanes et 80 % de n-butènes : les butanes se comportent comme un diluant. L'unité comprend alors trois sections :

– *L'estérification catalytique des n-butènes*

Elle est réalisée dans des réacteurs agités, à **110° C**, sous **1,5 à 2,0.10^6 Pa abs.** On y introduit la coupe C_4 appauvrie, l'acide acétique et une suspension à 20 % poids dans l'acétate de butyle du système catalytique **(résine échangeuse d'ions).**

L'effluent des réacteurs est détendu à 105° C, sous 0,7.10^6 Pa abs., afin de séparer les butanes et les butènes non convertis. Le catalyseur est retiré de l'acétate de butyle par centrifugation et recyclé. La conversion par passe des n-butènes est de l'ordre de 50 à 80 %.

La conversion complète des n-butènes, par recyclage, n'est possible que si on effectue sur la coupe C_4 résiduaire, après détente, une distillation extractive destinée à séparer les butanes.

– *Le craquage oxydant de l'acétate de butyle*

Le craquage a lieu **en phase liquide** en présence d'air ou d'oxygène, à **195° C,** sous **6,0.10^6 Pa abs.,** en l'absence de catalyseur, dans un réacteur vertical permettant, par une circulation appropriée des effluents, une bonne récupération des calories dégagées par la réaction (500 kJ/mol d'acide acétique formé). La conversion par passe est de 30 à 50 % et le rendement molaire de l'ordre de 80 %.

Les gaz issus du réacteur sont lavés à l'acide acétique, passent ensuite dans un brûleur catalytique (490° C, 6.10^6 Pa abs.) dont l'effluent assure l'entraînement de la turbine du compresseur d'air.

– *La séparation et la purification de l'acide acétique*

Une distillation azéotropique permet de séparer l'acétate de butyle non converti ainsi que les autres produits intermédiaires de la réaction et de les recycler. Les acides formique et acétique sont ensuite isolés. Le premier est envoyé au brûleur, le second est purifié et en partie recyclé à l'estérification.

Toute l'installation doit être construite en acier inoxydable.

Le rendement global de l'opération est de l'ordre de 45 à 55 % molaire. La présence d'isobutène se traduit par la formation d'acétate de butyle tertiaire, beaucoup plus stable que l'acétate de butyle secondaire et ainsi susceptible de s'accumuler dans le recyclage des fractions non converties.

$CH_3OH + HI \rightleftharpoons CH_3I + H_2O$

$CH_3I + M(CO)_x Ly \rightarrow CH_3 - MI(CO)_x Ly$

$CH_3 - MI(CO)_x Ly + CO \rightarrow CH_3 - MI(CO)_x Ly . CO$

$CH_3 - MI(CO)_x Ly . CO \rightarrow (CH_3CO) - MI(CO)_x - Ly$

$(CH_3CO) - MI(CO)_x Ly + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI + M(CO)_x Ly$

avec :

M Co^{II} ou Rh^{I}
L ligand autre que CO, triphénylphosphine par exemple.

Alors que les systèmes catalytiques au **cobalt,** développés par **B.A.S.F.** notamment, assurent une conversion par passe du méthanol de 70 % et des rendements molaires par rapport à l'alcool et à l'oxyde de carbone au mieux de 85 et 60 %, ceux mis au point par **Monsanto,** au **rhodium,** permettent de meilleures performances. La conversion par passe du méthanol peut dépasser 90 % et les rendements molaires par rapport à l'alcool et à l'oxyde de carbone atteignent respectivement 98–99 % et 90 %.

Les principaux sous-produits formés sont le gaz carbonique, des alcools (éthanol, butanol, etc.), des aldéhydes (propionaldéhyde, n- et isobutyraldéhydes), des acides (formique, propionique, etc.), des esters (formiate et acétate de méthyle), des éthers (éther diméthylique, etc.). Certains d'entre eux, obtenus en quantités importantes (acétate de méthyle et éther diméthylique), peuvent être recyclés.

II.3.2. La mise en œuvre industrielle

Deux technologies dominent ce mode d'obtention de l'acide acétique par carbonylation du méthanol. Elles sont l'œuvre de B.A.S.F. et de Monsanto.

II.3.2.1. Le procédé B.A.S.F.

Ce procédé opère en phase aqueuse à **250° C,** sous **65.10^6 Pa abs.,** en présence d'**iodure de cobalt** comme catalyseur.

Le réacteur, haute pression, chemisé d'hastelloy C pour résister à la corrosion, comporte une agitation interne de liquide obtenue par injection de gaz (type «air lift») ; il est alimenté en continu par un courant de méthanol, d'éther diméthylique, éventuellement d'oxyde de carbone et d'eau préchauffée à 40–80° C. La quantité d'eau ajoutée

est en poids le tiers de celle du méthanol. Le mélange acide et les gaz n'ayant pas réagi sont recueillis au sommet de la tour de réaction et, après refroidissement, ramenés à $1,0.10^6$ Pa abs. dans un ballon de détente.

L'iodure de méthyle et les constituants plus lourds contenus dans les gaz détendus sont récupérés par lavage à l'aide du méthanol de charge.

L'effluent liquide du ballon de détente est tout d'abord dégazé. Les vapeurs constituées d'iodure et de formiate de méthyle, d'acétaldéhyde et d'acétate de méthyle, sont dissoutes dans l'azéotrope issu de la colonne de déshydratation de l'acide acétique qui fait suite.

Le mélange acide ainsi dégazé est ensuite débarrassé par distillation des constituants légers puis de l'iodure de cobalt que l'on recycle au réacteur sous forme de boue aqueuse. Ce mélange est enfin déshydraté et purifié par distillation azéotropique. Le tiers corps utilisé est l'un des produits de la réaction (acétate de méthyle, $E_{1,013} = 70,4^\circ$ C, teneur en eau (% poids) = 8,5). La colonne comporte de l'ordre de 60 plateaux.

A la base du déshydrateur, on recueille l'acide acétique anhydre et sans acide formique. Cet effluent est ensuite débarrassé des produits lourds (acide propionique) et concentré à 99,8 % poids par distillation (environ 30 plateaux). Pour limiter la corrosion, certaines parties de l'installation doivent être réalisées en cuivre, en titane ou en zirconium.

II.3.2.2. Le procédé Monsanto (Fig. VIII.8)

Dans son principe, le schéma du procédé Monsanto s'apparente à celui de la technologie B.A.S.F. La principale différence est liée au niveau de pression, de l'ordre de **$3,5.10^6$ Pa abs.** seulement, pour une température de **200° C** environ.

L'unité comporte trois sections principales :

— La préparation du système catalytique, à partir d'**iodure de rhodium** frais et du recyclage de catalyseur récupéré au cours des traitements ultérieurs. Cette solution de récupération est en premier lieu débarrassée des ions métalliques qu'elle contient sur résines échangeuses ; elle est ensuite partiellement décomposée par chauffage de façon à récupérer par refroidissement et précipitation les constituants rhodiés ; ces derniers, additionnés de l'iodure d'appoint, sont enfin dissous à chaud dans de l'acide acétique sous pression d'oxyde de carbone.

— La carbonylation proprement dite du méthanol, qui a lieu en phase liquide dans un réacteur agité. La température du milieu réactionnel est maintenue constante par vaporisation d'une fraction des réactifs et produits, ce qui assure l'évacuation des calories dégagées par la réaction. Cette phase gazeuse, constituée surtout d'oxyde de carbone, d'azote, de gaz carbonique, de méthanol et d'iodure de méthyle, est refroidie puis lavée au méthanol afin de récupérer et recycler l'essentiel des matières premières entraînées. L'effluent

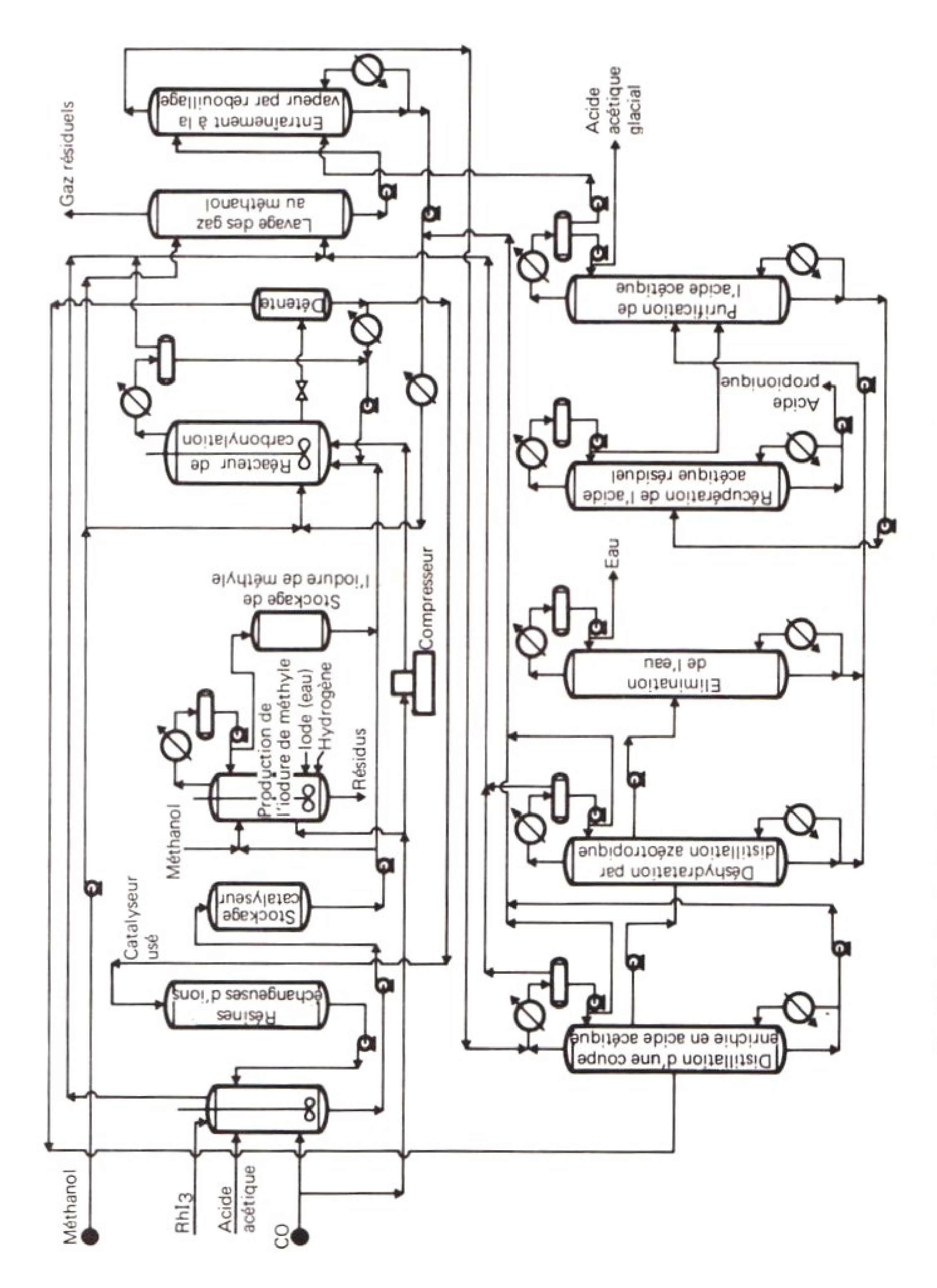


Fig. VIII.8. Production d'acide acétique à partir de méthanol. Procédé Monsanto.

liquide issu du réacteur est détendu : les gaz comprenant acide acétique, eau, iodure de méthyle, acides formique et propionique, etc. sont dirigés sur la section de purification ; la fraction liquide, formée du complexe catalytique, d'acétate de méthyle et d'acide acétique principalement, est, après refroidissement, renvoyée à la zone de réaction.

— La séparation et la purification des produits. Dans une première colonne à distiller, on cherche tout d'abord à obtenir une coupe enrichie en acide acétique par élimination des constituants les plus légers et les plus lourds (iodure de méthyle, acétate de méthyle, etc.). Celle-ci est ensuite déshydratée par distillation hétéroazéotropique ; la fraction aqueuse récupérée en tête est refractionnée pour éliminer l'eau en excès ; le soutirage est repris dans une colonne de finition assurant la production d'acide acétique glacial en distillat, alors que, en fond, l'acide acétique résiduaire est aussi récupéré dans un fractionnement complémentaire séparant les produits lourds comme l'acide propionique. Ces diverses colonnes, en acier fortement allié, comportent chacune entre 35 et 45 plateaux réels.

II.4. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES D'OBTENTION DE L'ACIDE ACETIQUE

Parmi les technologies en développement susceptibles d'atteindre le stade commercial, on peut citer l'obtention directe d'acide acétique à partir d'un gaz de synthèse $H_2/CO = 1/1$, selon la réaction suivante :

$$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_3COOH$$

La transformation, étudiée notamment par **Union Carbide,** se déroule avec un rendement de l'ordre de 70 % molaire, en présence d'un catalyseur à base de **rhodium supporté,** à une température de **250 à 350° C,** sous **10 à 30.10^6 Pa abs.,** avec une conversion par passe de l'oxyde de carbone proche de 20 %.

Il faut rappeler aussi que la carbonisation du bois entre 100 et 150° C conduit à la formation de quatre grandes variétés de produits : du charbon de bois, une liqueur acide, des goudrons et des gaz incondensables. La seconde catégorie est à l'origine, après fractionnements complémentaires et purification, de la production de divers composés chimiques, en particulier d'acide acétique.

II.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau VIII.4 regroupe les principales informations économiques actuellement disponibles sur les grandes voies industrielles de synthèse de l'acide acétique.

Tableau VIII.4

Production d'acide acétique. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité de production : 80 000 t/a

Nature du procédé	Oxydation de l'acétaldéhyde	Oxydation du n-butane	Oxydation du naphta	Oxydation du méthanol	
Technologie type	Hoechst	Celanese	Distillers	B.A.S.F.	Monsanto
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	95	290	320	300	160
Consommations par tonne d'acide acétique :					
Matières premières :					
Acétaldéhyde (t)	0,77	–	–	–	–
n-butane (t)	–	1,08	–	–	–
Naphta (t)	–	–	0,95	–	–
Méthanol (t)	–	–	–	0,61	0,54
Oxyde de carbone (t)	–	–	–	0,80	0,51
Sous-produits :					
Acétate de méthyle (kg)	35	–	–	–	–
Acide formique (kg)	–	50	290	–	–
Acide propionique (kg)	–	–	35	–	10
Acide butyrique (kg)	–	–	7	–	–
Acide succinique (kg)	–	–	15	–	–
Acétone – acétate de méthyle (kg)	–	270	–	–	–
Méthyléthylcétone – acétate d'éthyle (kg)	–	460	–	–	–
Utilités :					
Vapeur (t)	3,6	8,0	5,5	3,0	2,0
Electricité (kWh)	290	1 550	1 530	350	180
Eau de refroidissement (m^3)	260	450	490	185	140
Eau de procédé (m^3)	5	25	20	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	30	20	45	40	60
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	5	5	4	3

Tableau VIII.5

Spécifications commerciales moyennes de l'acide acétique

Pureté (% pds) mini.		99,8	99,85
Température de cristallisation (° C)		16,2	16,35
Densité (20/20)		–	1,0505–1,0520
Intervalle de distillation (° C)		–	1 autour de 118
Couleur (Pt-CO) maxi.		15	10
Eau	(ppm) maxi.	2 000	1 500
Acide formique	(ppm) maxi.	1 500	500
Acétaldéhyde	(ppm) maxi.	300	500
Fer	(ppm) maxi.	5	1
Métaux lourds	(ppm) maxi.	10	0,5
Chlorures	(ppm) maxi.	4	1
Sulfates	(ppm) maxi.	6	1
Acide sulfurique	(ppm) maxi.	–	1

Tableau VIII.6

Production et consommation d'acide acétique en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Acétate de vinyle	35	45	33
Acétate de cellulose	12	20	19
Acide téréphtalique	–	10	15
Esters	14	13	8
Monochloroacétate	9	2	5
Anhydride acétique	7	4	3
Colorant	–	–	2
Divers (alimentation, produits pharmaceutiques)	23	6	15
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
CO + méthanol	15	31	–
Butane et naphtas légers	26	33	–
Acétaldéhyde	54	32	90
Ethanol	2	2	–
Coproduits divers	3	2	10
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	900	1 230	365
Capacité (10^3 t/a)	1 220	2 040	540
Consommation (10^3 t/a)	890	1 200	355

II.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau VIII.5 fait état des spécifications commerciales moyennes de l'acide acétique.

Le tableau VIII.6 donne en pourcents ses principaux usages en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

III. L'ANHYDRIDE ACETIQUE

L'anhydride acétique (d_4^{20} = 1,082, $E_{1,013}$ = 138,6° C) sert en majeure partie à la production d'acétate de cellulose. Depuis le début du siècle, de nombreuses méthodes ont été développées pour le fabriquer. Actuellement, il existe, au stade industriel, trois voies principales qui se différencient surtout par la nature de la matière première employée : acide acétique, acétone ou acétaldéhyde, les deux premières reposant sur la formation intermédiaire de cétène.

III.1. LA PRODUCTION D'ANHYDRIDE ACETIQUE A PARTIR D'ACIDE ACETIQUE SEUL

Cette opération comporte deux étapes :

- La pyrolyse de l'acide acétique en cétène.
- L'action du cétène obtenu à nouveau sur l'acide acétique.

III.1.1. Le principe

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$CH_3COOH \rightarrow CH_2 = CO + H_2O$ ΔH^o_{298} = 147 kJ/mol

$CH_3COOH + CH_2 = CO \rightarrow (CH_3CO)_2O$ ΔH^o_{298} = – 63 kJ/mol

La **première transformation,** fortement endothermique, doit s'effectuer en phase vapeur à haute température **(700–800° C)**, sous pression réduite **(10 à 20 kPa)**. La

réalisation de temps de séjour courts, de l'ordre de la seconde, et la présence de catalyseurs, permettent de limiter la formation des sous-produits issus notamment du craquage de l'acide acétique et du cétène : gaz carbonique, oxyde de carbone, méthane, dépôts de coke, hydrogène, éthylène, etc.

Les systèmes catalytiques utilisés pour la déshydratation sont le plus souvent des **phosphates organiques** (triéthylique, tricrésylique, de diméthylammonium, de pyridinium, etc.) ajoutés en continu directement dans le courant gazeux de charge, à raison de 0,2 à 0,5 % poids.

L'addition d'eau en concentration limitée (10 % poids) dans l'acide acétique offre des avantages analogues à ceux qu'elle procure dans le vapocraquage ; elle ralentit en particulier la formation du coke. L'adjonction de faibles quantités d'ammoniac ($<$ 1 000 ppm) a de son côté un effet inhibiteur indirect sur la polymérisation du cétène. Moyennant ces diverses précautions, la conversion par passe atteint 85 à 90 % et le rendement molaire 90 à 95 %.

Exothermique, la **seconde transformation** peut être réalisée, en l'absence de catalyseur, par absorption dans l'acide acétique, entre **30 et 40° C,** sous pression réduite **(7 à 20 kPa).** Des conditions de température et de pression plus élevées facilitent la dimérisation du cétène en dicétène, dont l'inconvénient majeur est d'avoir un point d'ébullition ($E_{1,013}$ = 127,4° C) assez voisin de celui de l'anhydride ; il s'en forme en général moins de 2 % poids, de sorte que le rendement de l'opération, aussi bien vis-à-vis de l'acide que du cétène, est supérieur à 95–98 % molaire.

III.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. VIII.9)

Une installation industrielle comporte quatre sections principales :

. La pyrolyse de l'acide acétique.
. L'absorption du cétène.
. La purification de l'anhydride acétique.
. La récupération de l'acide acétique non transformé.

— La *pyrolyse* d'environ 53 % de l'acide acétique de charge, préchauffé aux environs de 110° C et additionné en continu de phosphate *de triéthyle par exemple,* est obtenue par passage dans un four tubulaire. Plutôt que les aciers fortement alliés classiques qui, contenant du nickel, facilitent le craquage complet des réactifs et produits ainsi que la formation de coke, on préfère employer, comme matériau pour les tubes, des aciers à haute teneur en chrome, ou encore des alliages chrome (23 %), aluminium (1,5 %), silicium (1,5 %). Sinon, il est également possible de ralentir le processus de cokéfaction par l'addition dans la charge de sulfure de carbone. Les effluents du réacteur,

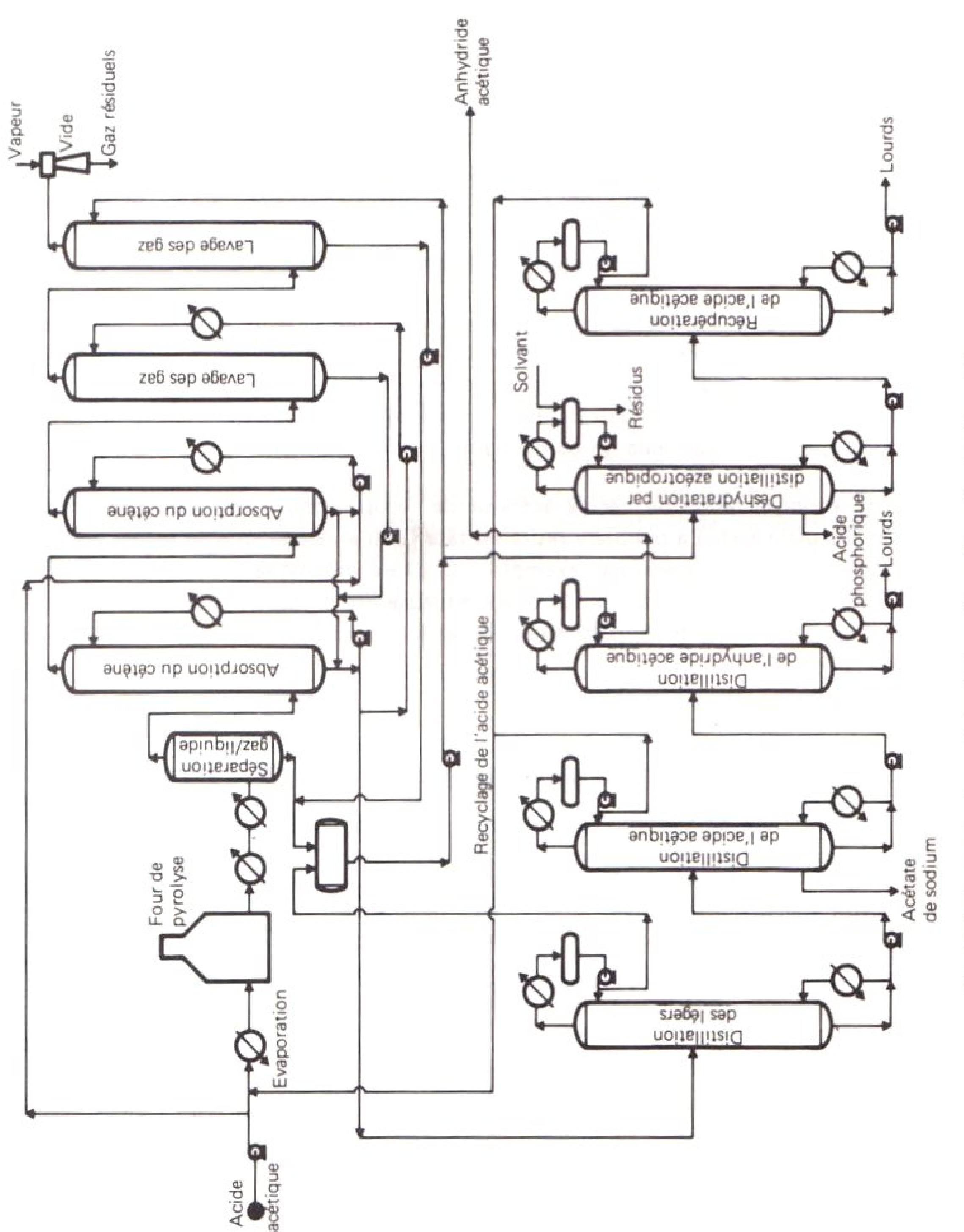


Fig. VIII.9. Production d'anhydride acétique à partir d'acide acétique.

disponibles à 700° C environ, reçoivent tout d'abord une injection en ligne d'ammoniac afin de neutraliser le catalyseur. Ils sont ensuite rapidement refroidis jusqu'à 0° C dans une série d'échangeurs. Le liquide obtenu alors par condensation et contenant de l'ordre de 35 % poids d'acide acétique est dirigé sur la section de récupération.

— L'absorption du cétène s'effectue sur les gaz résiduels, à contre-courant d'acide acétique, dans deux absorbeurs en série, le premier collectant 80 % du cétène disponible ; un ensemble de deux laveurs à l'anhydride et à l'acide acétiques froids permet ensuite de récupérer l'acide acétique entraîné par ces gaz. Ces divers équipements opèrent aux environs de 0° C, sous 15 et 5 kPa abs. Le liquide provenant de l'absorption est constitué à plus de 90 % poids d'anhydride acétique ; il est envoyé à la section de purification.

— La purification s'effectue par distillation dans une série de trois colonnes, séparant successivement, en tête : de l'acide brut (≃ 70 plateaux), envoyé à l'étape de récupération, de l'acide glacial (≃ 100 plateaux), recyclé à la pyrolyse et à l'absorption, et enfin de l'anhydride acétique à plus de 99 % de pureté (≃ 10 plateaux). En fond du dernier fractionnement, on recueille les constituants les plus lourds.

— La reconcentration de l'acide acétique de récupération a lieu dans deux colonnes (45 et 55 plateaux). La première retire en tête l'eau en excès sous la forme d'un hétéroazéotrope avec le p-xylène par exemple : la phase organique obtenue par condensation et décantation sert de reflux, la phase aqueuse est en partie purgée. La seconde élimine en fond les produits de polymérisation et fournit en tête de l'acide acétique glacial, qui est recyclé.

III.2. LA PRODUCTION D'ANHYDRIDE ACETIQUE A PARTIR D'ACETONE ET D'ACIDE ACETIQUE

Cette opération est assez analogue à celle réalisée sur l'acide acétique. Elle se déroule en deux étapes qui sont :

. La pyrolyse de l'acétone en cétène.
. L'absorption du cétène dans l'acide acétique.

III.2.1. Le principe

Les principales réactions mises en jeu sont donc les suivantes :

$$CH_3-CO-CH_3 \rightarrow CH_2=CO+CH_4 \qquad \Delta H^{o}_{298} = 124 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_3COOH + CH_2=CO \rightarrow (CH_3-CO)_2O \qquad \Delta H^{o}_{298} = -63 \text{ kJ/mol}$$

La première transformation s'effectue vers **700–800° C, à pression atmosphérique, en phase vapeur,** le plus souvent en l'absence de catalyseur. Les réactions secondaires conduisent principalement à la formation de coke, favorisée par la présence de matériau à base de nickel. A 760° C, la conversion par passe est proche de 25 % et le rendement molaire supérieur à 70 %.

La seconde transformation est analogue à celle examinée au paragraphe III.1.1.

III.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. VIII.10)

Elle comporte les principales étapes suivantes :

— La pyrolyse de l'acétone dans un réacteur tubulaire. Comme pour le craquage de l'acide acétique, on emploie de préférence des tubes en acier au chrome (25 %). L'utilisation des alliages classiques est éventuellement possible soit après passivation des parois internes à l'aide d'un mélange H_2–CO, soit par traitement préalable à la vapeur d'eau, soit encore par injection de faibles quantités de produits soufrés (H_2S, CS_2, etc.). A la sortie du four, les effluents sont trempés en deux temps :

. Par injection en ligne d'un mélange constitué d'acide frais et de recyclage et d'anhydride acétique, ce qui ramène la température de 760 à 550° C.

. Par lavage dans une colonne à garnissage à l'aide de ce même mélange, ce qui abaisse la température à 150° C environ.

— La production d'anhydride acétique. Elle se produit en deux étapes :

. 90 % de l'anhydride potentiel sont obtenus par refroidissement complémentaire à 70° C et condensation partielle des gaz issus de la trempe, constitués surtout de cétène, d'acide acétique, d'acétone et d'anhydride acétique.

. 9 % supplémentaires sont formés lors de la récupération de l'acétone non convertie, entraînée dans les gaz, par absorption dans une colonne à garnissage au moyen d'un contre-courant d'acide acétique.

— La récupération de l'acide non transformé, entraîné dans les gaz résiduels, par lavage à l'eau et reconcentration de la solution obtenue par distillation hétéroazéotropique (65 plateaux).

— La séparation et la purification des constituants de la phase liquide issue de la trempe à 70° C dans une série de trois colonnes fournissant successivement en tête : l'acétone non transformée (20 plateaux), l'acide acétique en excès (80 plateaux) et

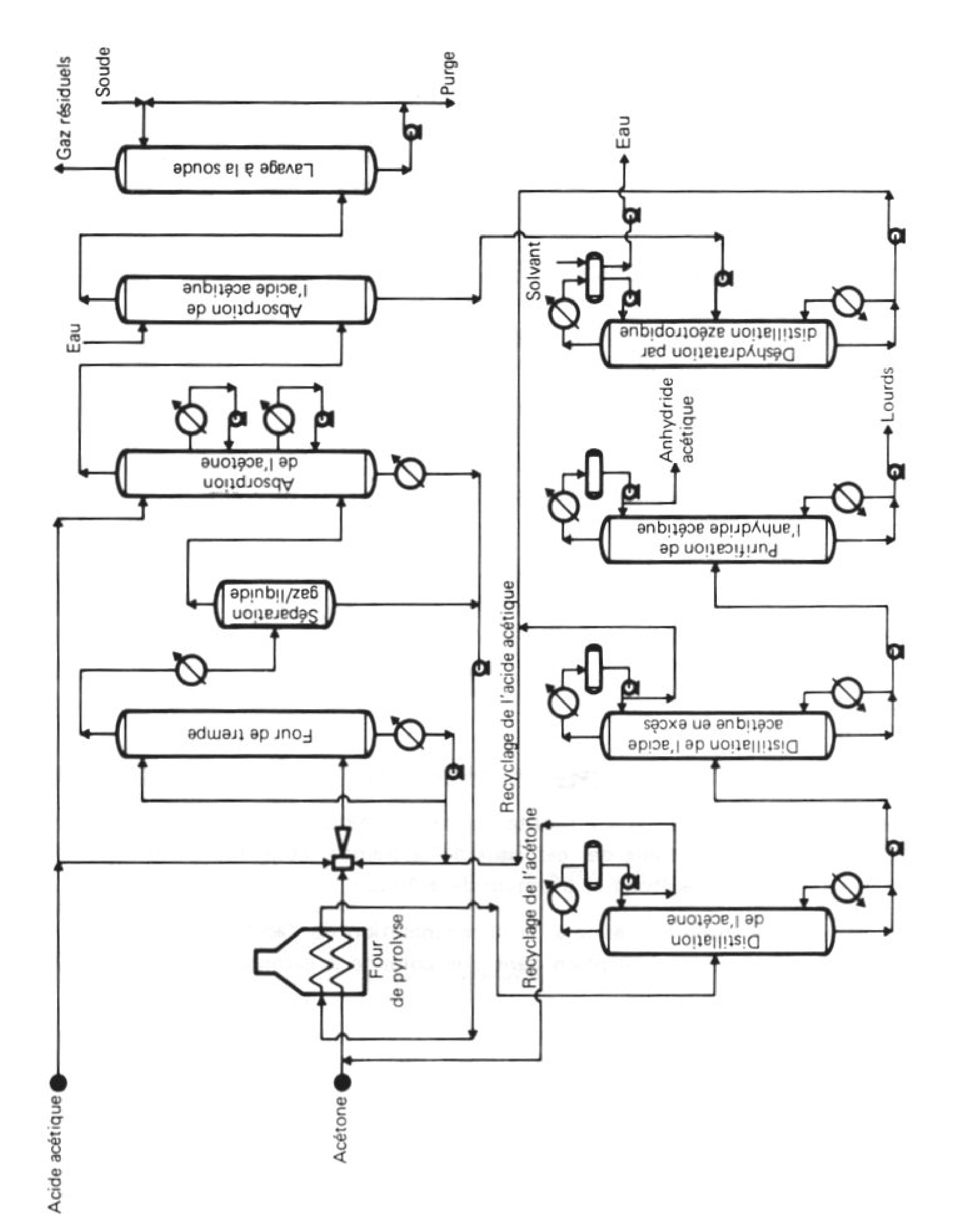


Fig. VIII.10. Production d'anhydride acétique à partir d'acétone et d'acide acétique.

l'anhydride acétique à plus de 99 % de pureté (10 plateaux). Les effluents des deux premières distillations sont recyclés ; la seconde n'opère que sur les 2/3 du soutirage de la première, le restant étant employé comme fluide de trempe.

III.3. LA PRODUCTION D'ANHYDRIDE ACETIQUE PAR OXYDATION DE L'ACETALDEHYDE

Ce type de réaction, déjà mis en œuvre pour la production d'acide acétique, peut être contrôlé, pour limiter la transformation, à l'obtention préférentielle d'anhydride acétique. Une telle variante est industrialisée depuis 1930.

III.3.1. Le principe

Il semble actuellement admis que le schéma réactionnel général de la formation de l'anhydride et de l'acide acétiques à partir d'acétaldéhyde passe par la production, comme espèces chimiques intermédiaires, d'acide peracétique puis de monoperacétate d'acétaldéhyde, selon les réactions suivantes :

$$CH_3 - CHO + O_2 \rightarrow CH_3COOOH$$

$$CH_3COOOH + CH_3CHO \rightleftharpoons CH_3 - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - O - O - \underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}} - CH_3$$

$$CH_3 - \overset{\overset{\large O}{\|}}{C} - O - O - \underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}} - CH_3 \begin{array}{l} \nearrow (CH_3 - CO)_2O + H_2O \\ \qquad\qquad \swarrow \\ \searrow 2CH_3COOH \end{array}$$

Il se produit comme réactions secondaires :

– L'hydrolyse de l'anhydride acétique en acide.

– L'oxydation de l'anhydride acétique par l'acide peracétique pour donner le peroxyde de diacétyle $(CH_3CO)_2O_2$ et l'acide acétique.

– La décomposition de ce peroxyde par l'eau pour redonner acides peracétique et acétique.

Le monoperacétate d'acétaldéhyde se décompose normalement à 97 % en anhydride et eau et à 3 % en acide ; mais l'hydrolyse a lieu rapidement, de sorte que l'anhydride acétique fait office de précurseur de l'acide dans l'oxydation de l'acétaldéhyde.

Toute la difficulté de l'opération, qui s'effectue **en phase liquide** à l'aide d'**oxygène** ou d'**air**, à température modérée **(45 à 60° C)**, sous faible pression **(0,1 à 0,4.10^6 Pa abs.)**, consiste donc à empêcher l'hydrolyse de l'anhydride acétique de se développer.

Indépendamment d'aménagements d'ordre technologique, on opère pour ce faire en présence de diluants et de catalyseurs. Il s'agit, dans le premier cas, tant de diminuer la vitesse d'hydrolyse que d'abaisser la concentration en acétaldéhyde afin de limiter les risques d'explosion ; les diluants les plus courants sont l'acide acétique ou l'acétate d'éthyle, mais on peut aussi faire appel à des composés aromatiques (benzène), chlorés (tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, etc.) ou cétoniques (cyclohexanone). Les systèmes catalytiques, pour leur part, reposent tous sur l'effet de synergie existant entre les **acétates de cuivre et de cobalt,** introduits dans un rapport pondéral de 3 à 4, à moins de 2 % poids pour le premier et 0,5 % poids pour le second.

Selon la technologie employée, la conversion par passe varie de 30 à 80 % et les rendements molaires de 50 à 80 % pour l'anhydride acétique et de 15 à 45 % pour l'acide. Les principaux sous-produits sont le gaz carbonique, l'acétate de méthyle, l'acétone, le diacétate d'éthylidène et divers constituants lourds dont le recyclage permet d'améliorer la sélectivité en anhydride.

III.3.2. La mise en œuvre industrielle

D'un point de vue technologique, on distingue deux types de procédés :

— Les plus anciens pratiquent le soutirage des produits de la réaction en phase liquide ; ils opèrent en présence d'oxygène avec des teneurs en acétaldéhyde dans le milieu de 30 à 40 % poids ; la conversion par passe est alors de 70 à 80 % et les rendements molaires en anhydride acétique de 50 à 75 % et en acide de 20 à 45 %. Ils ont été développés notamment par **Celanese, Distillers, Knapsack,** etc.

— Les plus récents, mis au point en particulier par les **Usines de Melle, Eastman Kodak,** etc., reposent sur la récupération en phase vapeur des produits de la réaction ; ils opèrent en présence d'air, avec des teneurs en acétaldéhyde dans le milieu inférieures à 6 % poids afin de permettre l'entraînement de l'anhydride acétique et de l'eau dans les gaz résiduels dès leur formation ; le maintien d'une phase liquide est facilité par le recyclage des produits les plus lourds. Dans ces conditions, la conversion par passe de l'aldéhyde atteint 30 à 50 % et les rendements molaires en anhydride acétique 70 à 80 % et en acide acétique 15 à 25 %.

Dans les installations industrielles du second type (Fig. VIII.11), l'acétaldéhyde d'appoint et celui de recyclage sont admis à la base d'un réacteur vertical, dans lequel

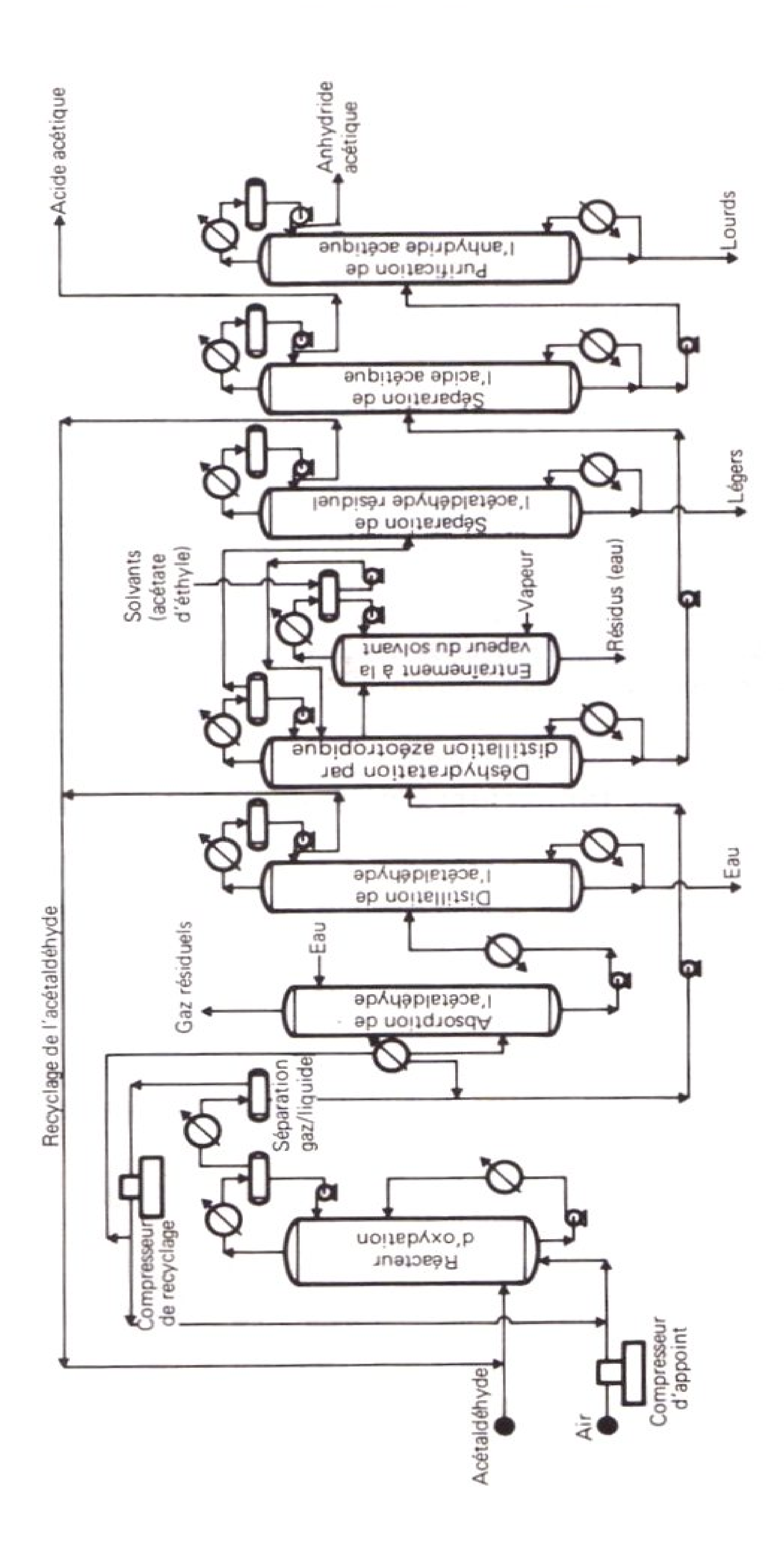


Fig. VIII. 11. Production d'anhydride acétique par oxydation de l'acétaldéhyde. Procédé Usines de Melle.

sont insufflés de l'air frais et une recirculation de gaz résiduels appauvris en oxygène. L'élimination des calories dégagées par la réaction s'effectue à la fois par vaporisation et passage au travers d'un échangeur externe d'une partie du milieu réactionnel, constitué surtout d'anhydride acétique et du système catalytique.

Les vapeurs sortant du réacteur sont refroidies, partiellement condensées. La fraction gazeuse restante est pour l'essentiel recomprimée et recyclée ; la purge est lavée à l'eau afin d'absorber l'acétaldéhyde entraîné et le retourner à la zone de réaction, après l'avoir séparé par distillation ($\simeq$ 30 plateaux) de l'effluent liquide obtenu.

La phase condensée est tout d'abord déshydratée par fractionnement azéotropique ($\simeq$ 50 plateaux) en présence de l'acétate d'éthyle existant dans le milieu et d'un appoint. On récupère en tête les produits organiques les plus légers dont l'acétaldéhyde qui, avant d'être recyclé, doit être purifié par distillation ($\simeq$ 20 plateaux). Un soutirage latéral fournit une solution aqueuse, dont on sépare les constituants organiques qu'elle renferme par entraînement à la vapeur d'eau ; on les recycle à la colonne de fractionnement azéotropique. Sur le soutirage on isole enfin, en deux distillations successives, l'acide acétique glacial ($\simeq$ 50 plateaux) et l'anhydride acétique ($\simeq$ 35 plateaux) des produits les plus lourds obtenus en fond de la dernière colonne.

III.4. LES AUTRES MODES INDUSTRIELS D'OBTENTION DE L'ANHYDRIDE ACETIQUE

Autrefois on a eu recours, pour la production de l'anhydride acétique, à la décomposition thermique du diacétate d'éthylidène, selon la réaction suivante :

$$CH_3 - CH\,(O\,CO\,CH_3)_2 \rightarrow CH_3CHO + (CH_3 - CO)_2O$$

lui-même étant obtenu par barbotage d'acétylène dans l'acide acétique glacial à 60–85° C, en présence d'acétate et de sulfate de mercure comme catalyseur, selon la transformation suivante :

$$CH \equiv CH + 2CH_3COOH \rightarrow CH_3 - CH\,(O\,CO\,CH_3)_2$$

La décomposition est réalisée soit par distillation à 300–400° C, à pression atmosphérique, soit à 150° C sous vide, en présence de 1 à 3 % de pyrosphophate de sodium ou de chlorure de zinc.

Parmi les développements les plus récents, on peut citer la **carbonylation de l'acétate de méthyle** en anhydride acétique en présence d'**iodure** ou de **bromure de cobalt**

(B.A.S.F.) ou encore de complexes à base de **rhodium** et d'**iodure de méthyle** (**Eastman Kodak/Halcon, Showa Denko,** etc.).

III.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau VIII.7 rassemble diverses informations économiques relatives à la fabrication de l'anhydride acétique.

Tableau VIII.7

Production d'anhydride acétique
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)
Capacité de production : 80 000 t/a

Nature du procédé	Cétène ex acide acétique	Cétène ex acétone	Oxydation de l'acétaldéhyde
Technologie type	Celanese	Courtaulds	Usines de Melle
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	75	110	130
Consommations par tonne d'anhydride acétique :			
Matières premières :			
Acide acétique (t)	1,30	0,65	–
Acétone (t)	–	0,85	–
Acétaldéhyde (t)	–	–	1,10
Sous-produits :			
Acide acétique (t)	–	–	0,20
Légers (t)	–	–	0,03
Utilités :			
Vapeur (t)	4,0	4,5	2,0
Electricité (kWh)	390	50	1 000
Combustible (10^6 kJ)	7,0	30,0	–
Eau de refroidissement (m^3)	240	350	300
Eau de procédé (m^3)	1	1	2
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	45	60	70
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	5	5

III.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau VIII.8 fait état des spécifications commerciales moyennes de l'anhydride acétique.

Tableau VIII.8

Spécifications commerciales moyennes de l'anhydride acétique

Pureté (% pds) mini.	99,0
Densité 20/20	1,080–1,085
Couleur (Pt–CO) maxi.	10
Aluminium (ppm) maxi.	1
Fer (ppm) maxi.	1
Chlorures (ppm) maxi.	1
Phosphates (ppm) maxi.	1
Sulfates (ppm) maxi.	1
Métaux lourds	aucun
Nitrates	aucun
Test au permanganate	Réduction, pour un échantillon de 2 cm^3 de 0,1 cm^3 maxi. de $KMnO_4$ 0,1 N en 5 min

Le tableau VIII.9 pour sa part présente les utilisations en pourcents de l'anhydride acétique en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau VIII.9

Production et consommation de l'anhydride acétique en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Acétate de cellulose	88	90	90
Fibre		70	
Plastique		20	
Produits pharmaceutiques et divers	12	10	10
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	190	715	100
Capacité (10^3 t/a)	360	835	145
Consommation (10^3 t/a)	180	750	100

Chapitre IX

LES ALCOOLS

I. L'ETHANOL

Les procédés de fabrication de l'éthanol (d_4^{20} = 0,789, $E_{1,013}$ = 78,32° C) se divisent en deux groupes :

– Les techniques de fermentation des hydrates de carbone utilisant des matières premières directement fermentescibles (sucres de canne ou mélasses) ou rendues fermentescibles par hydrolyse (amidon, fécule, matières cellulosiques). Ces procédés ne seront pas abordés ici, bien que la crise pétrolière en ait fait des concurrents sérieux des voies pétrochimiques.

– Les procédés de synthèse à partir d'éthylène qui font appel à :

a) L'hydratation indirecte par addition d'acide sulfurique, suivie de l'hydrolyse des esters formés.
b) L'hydratation catalytique directe.

Une nouvelle voie non industrialisée propose de fabriquer l'éthanol à partir de gaz de synthèse.

I.1. LA SYNTHESE DE L'ETHANOL PAR HYDRATATION INDIRECTE DE L'ETHYLENE (Fig. IX.1)

Cette technique, dite encore d'estérification-hydrolyse, comporte les principales étapes suivantes :

– La formation de sulfate acide d'éthyle et de sulfate de diéthyle par absorption d'éthylène dans l'acide sulfurique concentré, selon le mécanisme réactionnel global suivant :

$$CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5O - SO_3H$$

$$2\,CH_2 = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow (C_2H_5O)_2\,SO_2$$

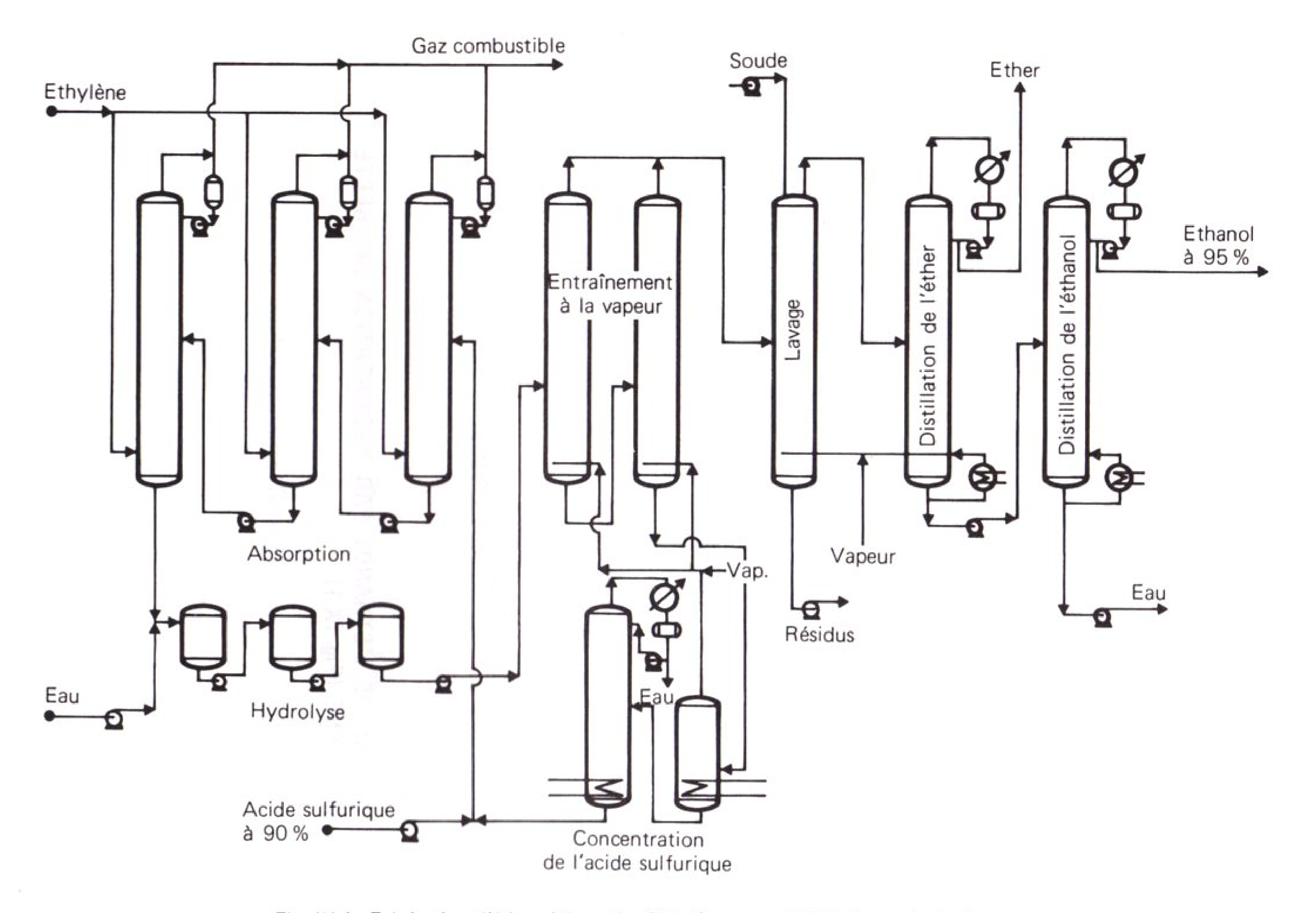


Fig. IX.1. Fabrication d'éthanol à partir d'éthylène par estérification et hydrolyse.

– L'hydrolyse des esters sulfuriques en éthanol :

$$C_2H_5O - SO_3H \text{ ou } (C_2H_5O)_2SO_2 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH \text{ ou } (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

Il se forme, comme sous-produit, de l'éther éthylique qui résulte de l'action de l'éthanol sur le sulfate de diéthyle.

– La reconcentration de l'acide sulfurique sous-produit.

Le principe de fonctionnement d'une installation industrielle mettant en œuvre ces réactions est le suivant :

L'éthylène dilué est envoyé à contre-courant dans un absorbeur contenant de l'acide sulfurique à 94–98 % poids à **80° C** et sous une pression de **1,3 à 1,5.10^6 Pa.** Les gaz non absorbés sont essentiellement constitués d'éthane, impureté contenue dans l'éthylène de charge. L'exothermicité de la réaction requiert un contrôle sévère de la température, que l'on réalise par un refroidissement externe et par une détermination précise des volumes de réactifs introduits. L'absorbat, renfermant les esters sulfuriques et l'éther éthylique, est ensuite hydrolysé par une quantité d'eau amenant la concentration de l'acide à environ 50 % poids. Les produits de l'hydrolyse sont entraînés à la vapeur dans une colonne à la base de laquelle on récupère l'acide sulfurique dilué. Les effluents volatils recueillis en tête sont lavés à l'eau ou à la soude diluée, puis fractionnés pour éliminer l'éther éthylique formé. L'acide sulfurique dilué est concentré sous vide dans des évaporateurs.

Ce procédé est beaucoup moins utilisé que l'hydratation catalytique directe. Ses principaux inconvénients sont liés aux problèmes de corrosion créés par l'emploi de l'acide sulfurique et au coût élevé de la reconcentration de ce dernier, qui constitue la part la plus importante des investissements.

I.2. LA SYNTHESE DE L'ETHANOL PAR HYDRATATION DIRECTE DE L'ETHYLENE (Fig. IX.2)

Il s'agit de la réaction catalytique d'addition des éléments de l'eau à la double liaison de l'éthylène :

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3 - CH_2OH \qquad \Delta H = -46 \text{ kJ/mol}$$

Le catalyseur le plus souvent utilisé est de l'**acide phosphorique** déposé sur un support de silice. La forte exothermicité de cette réaction, qui s'accompagne d'une diminution du nombre des molécules, justifierait d'opérer à basse température et sous pression. En pratique, pour atteindre des vitesses acceptables, on opère à des températures voisines de **300° C** et sous des pressions de **7.10^6 Pa abs.** Ces températures élevées sont défavorables à l'équilibre de la réaction ; de ce fait, le taux de conversion de l'éthylène est limité à 4 %. Il en résulte la nécessité de recycler de très grandes quantités d'éthylène, qui doit donc

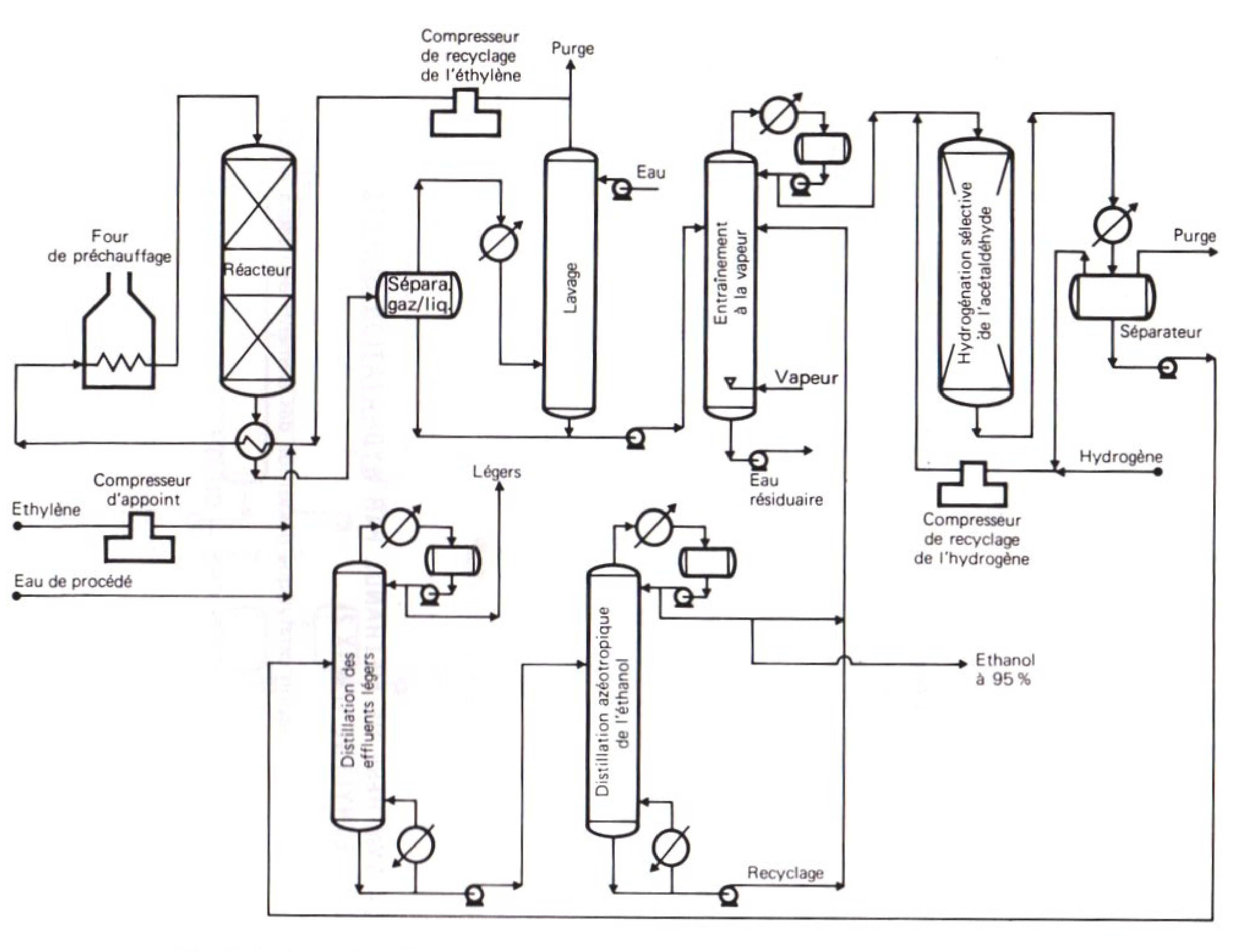


Fig. IX.2. Fabrication d'éthanol à partir d'éthylène par hydratation directe. Procédé Shell.

être très pur pour éviter l'accumulation de gaz inertes ; il doit notamment être exempt d'acétylène, dont l'hydratation conduit à l'acétaldéhyde. En ce qui concerne la pression, une valeur trop élevée favorise la formation de polymères de l'éthylène. Enfin, la pression partielle de vapeur d'eau ne doit pas être trop importante ; elle entraîne sinon une désactivation rapide du catalyseur par perte d'acide. On opère avec un rapport molaire H_2O/C_2H_4 = 0,6/l et des temps de séjour très courts (V.V.H. voisine de 30 h^{-1}).

Les vapeurs sortant du réacteur sont partiellement condensées par échange thermique avec la charge, lavées par une solution de soude diluée pour neutraliser toutes traces d'acide phosphorique. L'effluent gazeux est à nouveau refroidi dans un second échangeur ; une fraction eau-alcool est ainsi condensée. Les gaz résiduaires après lavage à l'eau et purge sont comprimés et recyclés.

Le mélange eau-éthanol passe dans une première colonne à distiller qui élimine les constituants légers (éthers), puis dans une seconde où distille l'azéotrope eau-alcool à 95 % ; une hydrogénation catalytique sur nickel transforme l'acétaldéhyde éventuellement formé en alcool. La sélectivité en éthanol par rapport à l'éthylène mis en œuvre est de 98,5 % mol.

I.3. LA PRODUCTION D'ETHANOL ANHYDRE

L'ancienne méthode pour passer de l'azéotrope à 95 % en poids à l'éthanol à 99,9 % consistait à absorber l'eau sur de la chaux (CaO) ; ce procédé trop coûteux a été abandonné.

On utilise actuellement la distillation azéotropique en présence de benzène. En principe, la distillation simple à basse pression devrait permettre la séparation alcool-eau, puisque l'azéotrope disparaît en dessous de 12 kPa. Cependant, pour des concentrations en éthanol comprises entre 95 et 100 %, les compositions des phases liquide et vapeur sont sensiblement les mêmes, ce qui implique des taux de reflux extrêmement élevés et un grand nombre de plateaux.

Comme l'illustre la figure IX.3, l'installation comporte deux colonnes opérant pratiquement à pression atmosphérique :

— La première (55 à 65 plateaux réels selon le constructeur) fournit en fond l'alcool anhydre et en tête l'azéotrope ternaire ($E_{1,013} \simeq 65^\circ$ C), dont la composition en pourcents poids est la suivante : eau : 7,4 ; éthanol : 18,5 ; benzène : 74,1. Par refroidissement et décantation, il se forme deux phases : l'une organique, riche en benzène, est utilisée comme reflux ; l'autre, aqueuse, représentant 15 % volume du total, est également constituée d'alcool et de benzène.

— La seconde opère sur la phase aqueuse, dont elle sépare par entraînement par rebouillage l'azéotrope ternaire en tête, qui est alors condensé et recyclé avec le reflux de la première colonne, et en fond l'eau en excès.

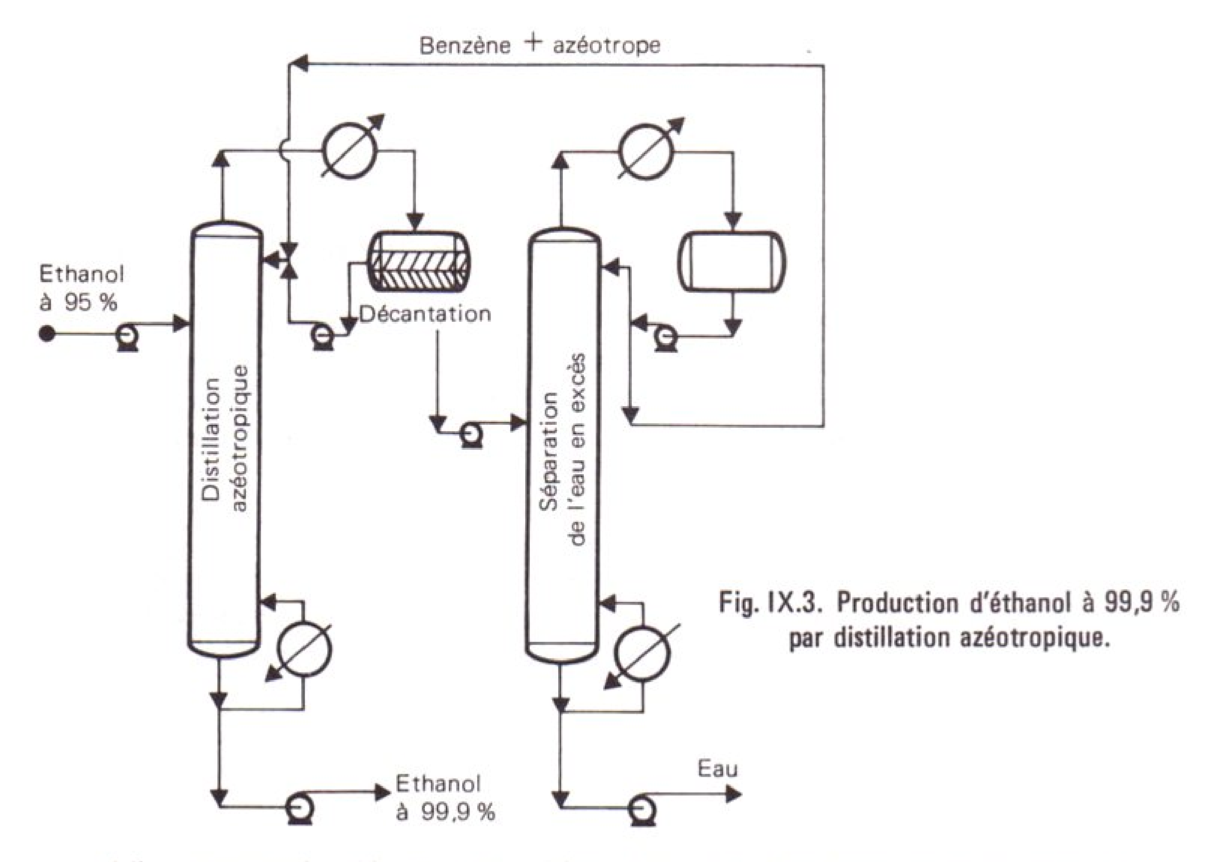


Fig. IX.3. Production d'éthanol à 99,9 % par distillation azéotropique.

L'importance des dépenses énergétiques dans la déshydratation de l'éthanol, principalement lorsque celui-ci est produit par fermentation à des concentrations souvent inférieures à 10 % poids, incite à la recherche de nouveaux procédés de séparation du mélange eau-alcool ; parmi ceux actuellement en cours d'étude, on peut citer l'extraction de l'éthanol par du CO_2 à l'état supercritique, l'extraction par solvant, la distillation sous vide, la distillation avec recompression de vapeurs, l'adsorption sur tamis moléculaires, la séparation par démixtion à basse température de mélanges avec des hydrocarbures, l'osmose inverse.

I.4. DONNEES ECONOMIQUES

Le procédé d'hydratation indirecte ayant été progressivement supplanté par celui d'hydratation directe, on se limitera aux données économiques concernant ce dernier, qui sont rassemblées dans le tableau IX.1.

I.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau IX.2 rassemble les spécifications commerciales moyennes de l'éthanol à 95 et 99 % poids.

Tableau IX.1

Production d'éthanol. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Hydratation de l'éthylène	Purification
Capacité de production (t/a)	200 000	40 000
Pureté de l'éthanol (% pds)	96	99,9
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	250	7 (1) – 10 (2)
Consommations par tonne de produit :		
Matières premières :		
Ethylène (t)	0,60	–
Ethanol à 95 % (t)	–	1,06
Utilités :		
Vapeur (t)	5,4	1,3 (1) – 0,3 (2)
Electricité (kWh)	100	15 (1) – 145 (2)
Combustible (10^6 kJ)	2,8	–
Eau de refroidissement (m^3)	140	40
Eau de procédé (m^3)	3	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	25	2
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	0,5

(1) Avec plateaux à double effet.

(2) Avec recompression mécanique des vapeurs de la première colonne.

Tableau IX.2

Spécifications commerciales moyennes de l'éthanol

Pureté minimale (% volume)	95	99,9
Acidité (en CH_3COOH) (ppm) maxi.	20	20
Matières non volatiles (g/100 ml)	0,001	0,001
Miscibilité à l'eau	Totale	Totale
Test à MnO_4K (min) mini.	50	30
Eau maximale (ppm) maxi.	–	1 000

La synthèse de l'acétaldéhyde, essentiellement destiné à être transformé en acide acétique, était il y a encore quelques années le principal débouché de l'éthanol. Le développement industriel de la carbonylation du méthanol en acide acétique a relégué au second plan cette application.

Actuellement, l'éthanol est surtout utilisé comme solvant et pour la préparation d'esters (acétate d'éthyle, chlorure d'éthyle). Il est aussi employé dans les cosmétiques et les produits pharmaceutiques.

Un accroissement important de sa consommation est lié à son usage comme carburant et, dans certains pays en voie de développement, à la production d'éthylène, mais ces utilisations concernent l'éthanol de fermentation. Le tableau IX.3 donne la répartition en pourcents des débouchés de l'éthanol ainsi que la production et la consommation en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981.

Tableau IX.3

Production et consommation de l'éthanol de synthèse et de fermentation en 1981

	Europe de l'Ouest		Etats-Unis		Japon	
Usages (% produits) :						
Carburants		–		45		–
Solvants		60		34		60
Produits chimiques		40		21		40
dont : Acétaldéhyde	9		2			
Acide acétique	5		4		10	
Ethers (glycol)	12		3		9	
Ethers (acétate d'éthyle, acrylate d'éthyle, etc.)	10		6		9	
Divers	4		6		12	
Total		100		100		100
Origine (%) :						
Hydratation catalytique de l'éthylène	39		41		53	
Fermentation	61		59		47	
Total	100		100		100	
Production (10^3 t/a) (1)	1 350		550		120	
Capacité (10^3 t/a) (1)	1 650		1 650		720	
Consommation (10^3 t/a) (1)	560		1 210		115	

(1) Ethanol de synthèse seulement.

II. L'ISOPROPANOL

L'isopropanol ou propanol-2 (d_4^{20} = 0,785, $E_{1,013}$ = 82,3° C) est fabriqué industriellement par des techniques analogues à celles qui sont utilisées pour la production d'éthanol :

– estérification par l'acide sulfurique et hydrolyse,
– hydratation catalytique directe,

mais on ne produit pas d'isopropanol par fermentation.

II.1. LA SYNTHESE DE L'ISOPROPANOL PAR ESTERIFICATION DU PROPYLENE ET HYDROLYSE

On opère en deux étapes :

Dans la première, on produit du sulfate acide d'isopropyle par addition d'acide sulfurique sur du propylène, selon la réaction suivante :

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2\,CH - O - SO_3H$$

et dans la seconde, on hydrolyse cet ester en réduisant par adjonction d'eau ou de vapeur la concentration de l'acide :

$$(CH_3)_2\,CH - O - SO_3H + H_2O \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_3 + H_2SO_4$$

L'acide dilué est ensuite reconcentré selon l'une des trois méthodes suivantes : passage dans des évaporateurs à effets multiples opérant sous vide, entraînement de l'eau sous forme de vapeur soit par des gaz chauds issus d'un four, soit par les gaz provenant d'une combustion immergée ; au cours de cette dernière opération, les produits organiques lourds sont brûlés.

On peut effectuer la transformation dans deux réacteurs séparés ou en un seul en phase gazeuse. Dans les procédés les plus courants, on traite une coupe C_3 liquide (teneur en propylène supérieure à 65 % poids) par de l'acide sulfurique à 70–75 % poids sous **2 à 3.10^6 Pa abs.**, à la **température ambiante.** La sélectivité en isopropanol est comprise entre 90 et 95 % mol, selon la concentration en propylène de la charge.

L'intérêt de ce procédé, encore exploité par **B.P., Shell et Texaco,** est de permettre l'emploi d'une charge à faible teneur en propylène (jusqu'à 50 % poids) ; par contre, il apparaît des phénomènes de corrosion liés à la présence de l'acide, dont les rejets créent par ailleurs des problèmes d'environnement. Ces inconvénients ont favorisé le développement des procédés d'hydratation catalytique.

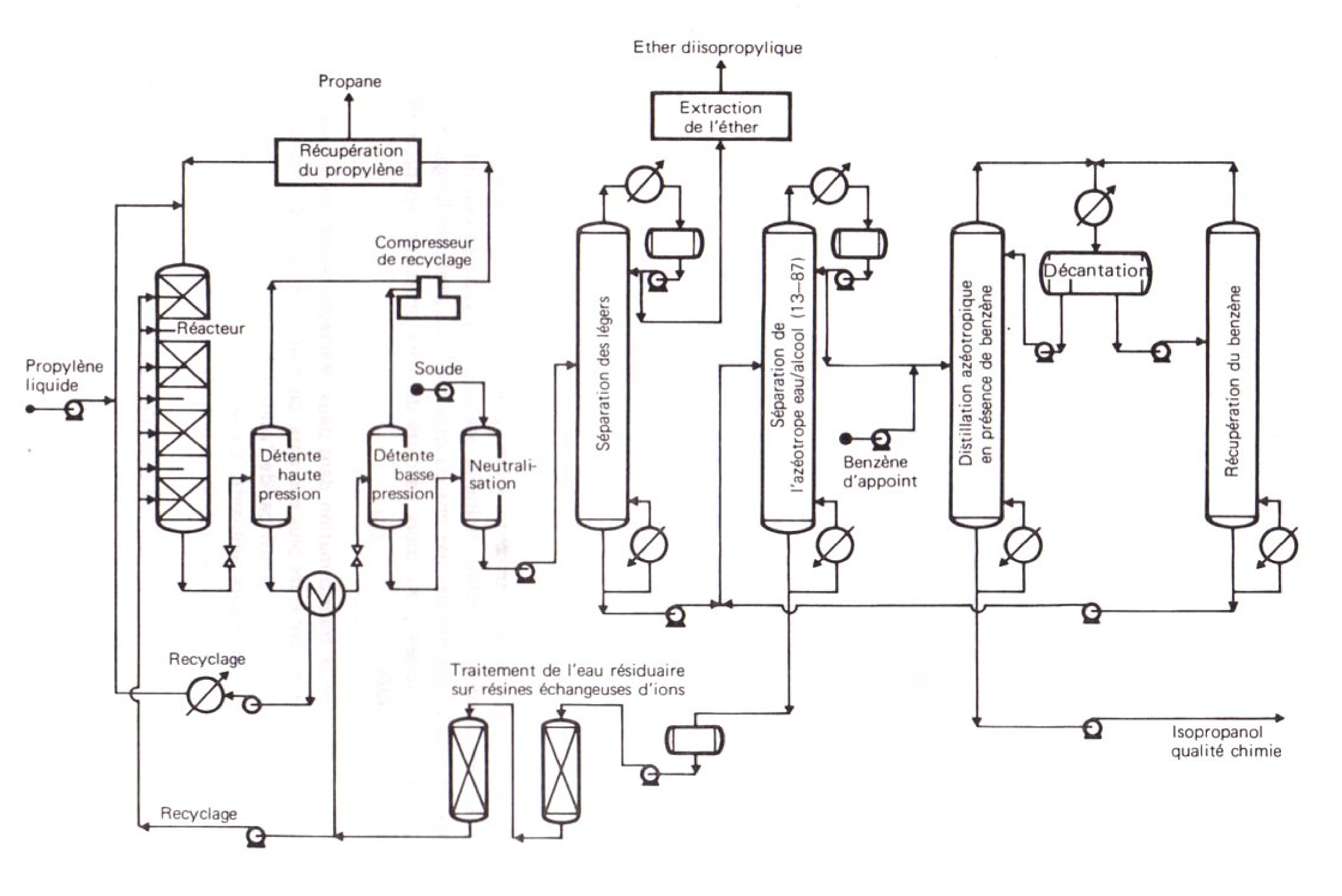


Fig. IX.4. Fabrication d'isopropanol par hydratation directe du propylène. Procédé Deutsche-Texaco.

II.2. LA SYNTHESE DE L'ISOPROPANOL PAR HYDRATATION CATALYTIQUE DU PROPYLENE

La réaction mise en œuvre est globalement la suivante :

$$CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - CHOH - CH_3 \qquad \Delta H = -50 \text{ kJ/mol}$$

Etant exothermique et se produisant avec diminution du nombre de molécules, elle est favorisée par une température basse et une forte pression. Cependant, pour des raisons liées à la cinétique, on doit opérer à des niveaux thermiques relativement élevés qui dépendent du catalyseur utilisé.

Il existe plusieurs procédés opérant en phase vapeur, liquide ou mixte par ruissellement. En **phase vapeur,** le procédé **I.C.I.** utilise un catalyseur à base de **tungstène sur silice** (WO_3/SiO_2) et opère à **250° C** sous **25.10^6 Pa abs.** Le procédé **Veba** emploie l'**acide phosphorique sur silice** et opère à **180° C** sous **4.10^6 Pa abs.** Dans ces technologies, le taux de conversion du propylène est très faible (5 %), ce qui impose des recyclages importants et oblige à utiliser du propylène pur (99 %). La sélectivité en isopropanol est de 97 % mol.

En **phase liquide,** le procédé **Tokuyama** utilise comme catalyseur un **silicotungstate** et travaille à **270–280° C** sous **20.10^6 Pa abs.** La sélectivité est meilleure (environ 99 % mol) et le taux de conversion du propylène beaucoup plus important (60–70 %).

En **phase mixte,** le procédé **Deutsche Texaco** fait appel à une **résine échangeuse d'ions** acide et opère à **130–150° C** sous **6 à 10.10^6 Pa abs.** (Fig. IX.4).

Le propylène liquide de charge et de récupération est adjoint à une première fraction préchauffée d'eau déminéralisée de recyclage, dont la proportion doit être très élevée (rapport molaire eau/propylène de 12,5 à 15), si l'on veut éviter le développement de polymérisations secondaires. Le mélange ainsi obtenu est introduit à l'état supercritique en tête d'un réacteur à lits fixes de catalyseur, entre lesquels est injectée, à plus bas niveau thermique, l'eau déminéralisée restante, afin d'absorber les calories dégagées par la transformation et contrôler la température.

L'effluent de la réaction est alors détendu en deux temps, avec refroidissement intermédiaire, de façon à récupérer à l'état gazeux le propylène non converti, qui est recyclé après recompression et débarrassé éventuellement du propane contenu. La phase liquide est pour sa part neutralisée, puis fractionnée dans une série de quatre colonnes à distiller. La première sépare en tête les constituants légers, dont on peut extraire si besoin est l'éther diisopropylique. La seconde permet d'obtenir en soutirage la majeure partie de l'eau, qui est recyclée après avoir été déminéralisée par passage sur résines échangeuses d'ions ; en distillat, on isole l'azéotrope eau-isopropanol ($E_{1,013} = 80,3°$ C, teneur en eau (% poids) = 12,6), qui est déshydraté en présence de benzène dans la troisième colonne.

Celle-ci assure la séparation, en fond de l'isopropanol (qualité chimie) et en tête de l'hétéroazéotrope eau-benzène, qui, par refroidissement et condensation, conduit à la formation de deux phases ; la couche organique supérieure sert de reflux ; la fraction aqueuse inférieure est reprise dans la dernière distillation pour récupérer le benzène entraîné.

La conversion par passe est de 75 % ; le recyclage étant faible, on peut utiliser du propylène à 95 % poids.

Il se forme très peu de sous-produits (éther diisopropylique, acétone et oligomères du propylène).

II.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau IX.4 fournit les données économiques relatives à la production d'isopropanol par les procédés d'hydratation indirecte et directe.

Tableau IX.4

Production d'isopropanol. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 150 000 t/a

Procédé	Hydratation indirecte	Hydratation directe (1)	
Qualité de la matière première	Raffinage	Chimie	Raffinage
Technologie type	–	Deutsche Texaco	Tokuyama Soda
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	130	170	190
Consommations par tonne d'isopropanol :			
Matière première : propylène (100 %) (t)	0,78	0,74	0,80
Utilités :			
Vapeur (t)	2,1	4,6	6,6
Electricité (kWh)	25	90	95
Combustible (10^6 kJ)	5,2	–	(–) 20
Eau de refroidissement (m^3)	130	190	280
Eau de procédé (m^3)	3	1	1
Azote (Nm^3)	–	25	25
Produits chimiques et catalyseurs (FF)		10	12
Acide sulfurique (98 %) (t)	0,1	–	–
Soude (100 %) (kg)	6	–	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	3	3

(1) 50 % anhydre et 50 % à 91 % volume.

II.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Près de la moitié de la production d'isopropanol dans le monde entre dans la synthèse de l'acétone.

Pour le reste, les usages sont variés (produits chimiques divers, solvants, cosmétiques, pharmacie, etc.).

Le tableau IX.5 rassemble les spécifications commerciales moyennes d'alcools isopropyliques de différentes qualités.

Le tableau IX.6 donne les usages et la production d'isopropanol pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon.

Tableau IX.5

Spécifications commerciales moyennes de l'isopropanol

Pureté minimale (% volume)	91	95	99,85 (anhydre)
Densité 20/20 mini.	0,8169	0,8035	0,7861
Densité 20/20 maxi.	0,8193	0,8055	0,7866
Acidité (en CH_3COOH) (ppm) maxi.	24	2	2
Acidité (mgKOH/g)	0,023		0,019
Intervalle de distillation (° C) :			
Température initiale	79,9	80,0	82,05
Température finale	80,9	83,0	82,55
Eau (ppm) maxi.	–	–	1 000
Matières non volatiles (g/100 ml) (maxi.)	0,002		0,001
Solubilité dans l'eau	Totale	Totale	Totale

Tableau IX.6

Production et consommation d'isopropanol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Acétone	41	46	47
Solvants	59 (Solvants, Cosmétiques et pharmacie, Autres usages chimiques)	37	53 (Solvants, Cosmétiques et pharmacie, Autres usages chimiques)
Cosmétiques et pharmacie		7	
Autres usages chimiques		10	
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	475	760	90
Capacité (10^3 t/a)	825	1 280	130
Consommation (10^3 t/a)	490	845	80

III. LES BUTANOLS

III.1. LE BUTANOL–1 (BUTANOL NORMAL PRIMAIRE)

Industriellement, le butanol-1 (d_4^{20} = 0,8098, $E_{1,013}$ = 117,7° C) peut être obtenu par les techniques suivantes :

– La condensation de l'acétaldéhyde.

– L'hydroformylation du propylène.

– L'oxydation du butane (voir chapitre VIII, paragraphe II.2.1).

En outre, la fermentation (acétono-butylique) de sucres ou de polysaccharides peut être une source industrielle de butanol-1.

III.1.1. La synthèse du butanol-1 par condensation de l'acétaldéhyde

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$2\,CH_3 - CHO \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO \qquad \text{Aldolisation}$$

$$CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO \longrightarrow H_2O + CH_3 - CH = CH - CHO \qquad \text{Déshydratation}$$

$$CH_3 - CH = CH - CHO + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \qquad \text{Hydrogénation}$$

L'**aldolisation** s'effectue entre **5 et 25° C** dans une solution de soude à 1,25 % poids utilisée à raison de 2/1 en poids par rapport à l'acétaldéhyde. Le temps de séjour est tel que la conversion en aldol atteint 50 %. La chaleur dégagée par la réaction est évacuée par vaporisation d'une partie de l'acétaldéhyde.

Après avoir acidifié par l'acide phosphorique ou acétique, on distille le produit ; l'acétaldéhyde non transformé est recyclé et l'aldéhyde crotonique résultant de la déshydratation est récupéré.

L'**hydrogénation** a lieu ensuite sur un catalyseur **nickel/chrome** vers **180° C** sous **0,2.10^6 Pa abs.**

Le rendement en butanol-1 par rapport à l'acétaldéhyde atteint 85 % mol.

III.1.2. La synthèse du butanol-1 par hydroformylation appliquée au propylène (tableau IX.7)

III.1.2.1. Caractères généraux de la transformation

La réaction d'hydroformylation, encore appelée synthèse Oxo, a été découverte en 1938 par Rohlen (Ruhrchemie).

Elle consiste à additionner à la double liaison d'une oléfine l'hydrogène d'une part, et le groupement formyl–CHO d'autre part, ceci en traitant, en présence d'un catalyseur au **cobalt,** l'oléfine par le mélange $CO + H_2$. Cette réaction conduit, pour les oléfines non symétriques, à l'obtention de deux aldéhydes. Dans le cas du propylène, on obtient le butyraldéhyde et l'isobutyraldéhyde qui peuvent être ensuite hydrogénés en alcools correspondants :

$$CH_3 - CH = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3 - (CH_2)_2 - CHO \\ (CH_3)_2\,CH - CHO \end{cases} \qquad \Delta H^o_{298} = -\ 125\ kJ/mol$$

L'hydroformylation est une réaction de catalyse homogène qui met en œuvre un complexe de coordination du cobalt avec l'oléfine. Le précurseur du catalyseur est un sel de cobalt se transformant in situ, en présence de CO et de H_2, en hydrure de cobalt tétracarbonyle en équilibre avec l'hydrure de cobalt tricarbonyle qui, présentant une position de coordination vacante, forme avec l'oléfine un complexe. Ce dernier subit des transformations chimiques qui conduisent à l'obtention des deux aldéhydes isomères, l'aldéhyde normal étant favorisé par rapport à l'iso- dans le rapport 4/1.

III.1.2.2. Réalisations industrielles

Les conditions de la synthèse Oxo sont les suivantes : température **110 à 180° C,** pression : **20 à 35.10^6 Pa abs.,** rapport molaire : CO/H_2 = 1/1 à 1/1,2, temps de séjour : 1 à 5 min, catalyseur : 0,2 à 1 % en poids par rapport au propylène.

Le catalyseur au **cobalt** reste, actuellement encore, le plus utilisé pour la synthèse Oxo sur le propylène (**B.A.S.F., I.C.I., P.C.U.K., Ruhrchemie,** etc.). L'aldéhyde normal ayant un marché beaucoup plus important que l'isomère iso-, on cherche à augmenter le rapport n/iso.

Une telle contrainte peut être en partie satisfaite en abaissant la température et en augmentant la pression de CO. Mais on y parvient aussi en modifiant le catalyseur.

C'est ainsi que **Shell** utilise un hydrure de **cobalt carbonyle substitué par une phosphine** ($HCo(CO)_3P(n\,C_4H_9)_3$), qui conduit à un rapport n/iso pouvant atteindre 9/1.

Tableau IX.7

Principaux procédés de synthèse Oxo sur le propylène

Type de catalyse	Cobalt	Cobalt modifié		Rhodium	Rhodium modifié	
Systèmes catalytiques	$HCo(CO)_4$ ou $HCo(CO)_3$	$HCo(CO)_3$ Tributylphosphine	$HCo(CO)_3$ Acétylacétonate de zinc	Rh-carbonyles formés in situ Solvant polaire	$HRh(CO)_2$ Triphénylphosphine Aldéhydes	$HRh(CO)$ Triphénylphosphine Toluène ou phtalate de dibutyle
Sociétés	Ruhrchemie B.A.S.F., Kuhlmann I.C.I.	Shell	Exxon	Mitsubishi	Union Carbide Davey Power Gas Johnson Mattey	Mitsubishi, B.A.S.F.
Température (^{0} C)	110–180	180–200	180	70–120	80–120	100
Pression (10^6 Pa abs.)	20–35	5	20	20–30	1,5–2	2–3
Rapport n/iso	3 à 5	7 à 8	9	~ 1	> 10	~ 4
Remarque	–	Hydrogénation simultanée des aldéhydes	Synthèse Oxo et aldolisation simultanées	–	–	B.A.S.F. utilise le phtalate de dibutyle

Il opère à **180–200° C** sous des pressions de **5 à 10.10^6 Pa abs.** Cependant, l'activité d'un tel système est plus faible et il favorise, plus que le catalyseur classique, les réactions secondaires d'hydrogénation de l'oléfine et de l'aldéhyde. Il permet de synthétiser le butanol en une seule étape.

On peut aussi remplacer le cobalt par le **rhodium** dont l'activité catalytique est 100 à 10 000 fois plus grande, mais dont le recyclage total, rendu nécessaire par son prix élevé, pose des problèmes difficiles à résoudre. De plus, le rapport n/iso n'est plus favorable puisque, de 4/1 pour le cobalt non modifié, il passe à 1/1.

Cependant, en modifiant le **rhodium carbonyle** par la **triphénylphosphine, Union Carbide** a pu mettre au point un système catalytique conduisant au rapport n/iso très favorable de 10/1 dans des conditions très douces (température : **60–120° C,** pression : **0,1 à 5.10^6 Pa abs.**). Le tableau IX.7 permet de comparer les principaux procédés industriels actuels.

Dans le procédé **Ruhrchemie,** le propylène, le catalyseur recyclé et le catalyseur d'appoint sont introduits en même temps que le gaz de synthèse (H_2 + CO) dans le réacteur. Celui-ci, du type multicouche avec plaquage interne en acier fortement allié pour la calandre, assure une agitation efficace et permet d'évacuer les calories dégagées par la réaction ($\Delta H = -$ 125 kJ/mol) avec production de vapeur basse pression. L'effluent passe ensuite dans le dispositif de décobaltage où, par détente et entraînement à la vapeur, le cobalt précipite. Le métal est séparé par centrifugation et le système catalytique est régénéré avant d'être recyclé. L'effluent débarrassé du catalyseur renferme 80 à 85 % poids d'aldéhydes n et iso dans le rapport 4/1, les alcools correspondants, du formiate de butyle et des produits divers résultant de réactions parasites d'aldolisation, d'acétalisation, d'hydrogénation, etc. Il est soumis à une première série de distillations permettant de séparer les constituants les plus lourds ; le mélange des aldéhydes n et iso est alors **hydrogéné** en alcools correspondants. On opère entre **5 et 10.10^6 Pa abs.** et à **150–200° C** en présence de catalyseur à base de **cuivre** ou de **nickel** ; le produit hydrogéné subit ensuite une seconde série de distillations assurant la séparation des effluents légers et des deux butanols. Un traitement particulier de craquage hydrogénant des produits lourds permet éventuellement d'accroître les rendements en alcools (Fig. IX.5).

Malgré l'amélioration du rapport n/iso, la coproduction de l'isobutyraldéhyde, peu valorisé, pose des problèmes économiques. Ruhrchemie a proposé à ce sujet un procédé, qui consiste à craquer catalytiquement l'isobutyraldéhyde et à recycler les produits du craquage (propylène, CO et H_2).

En remplaçant l'hydrogène par la vapeur d'eau, on peut directement obtenir un mélange de butanols primaires. Il s'agit du procédé **B.A.S.F.** (synthèse de Reppe) dont une unité fonctionne au Japon. Il fournit un effluent contenant 88 % de n-butanol et 12 % d'isobutanol.

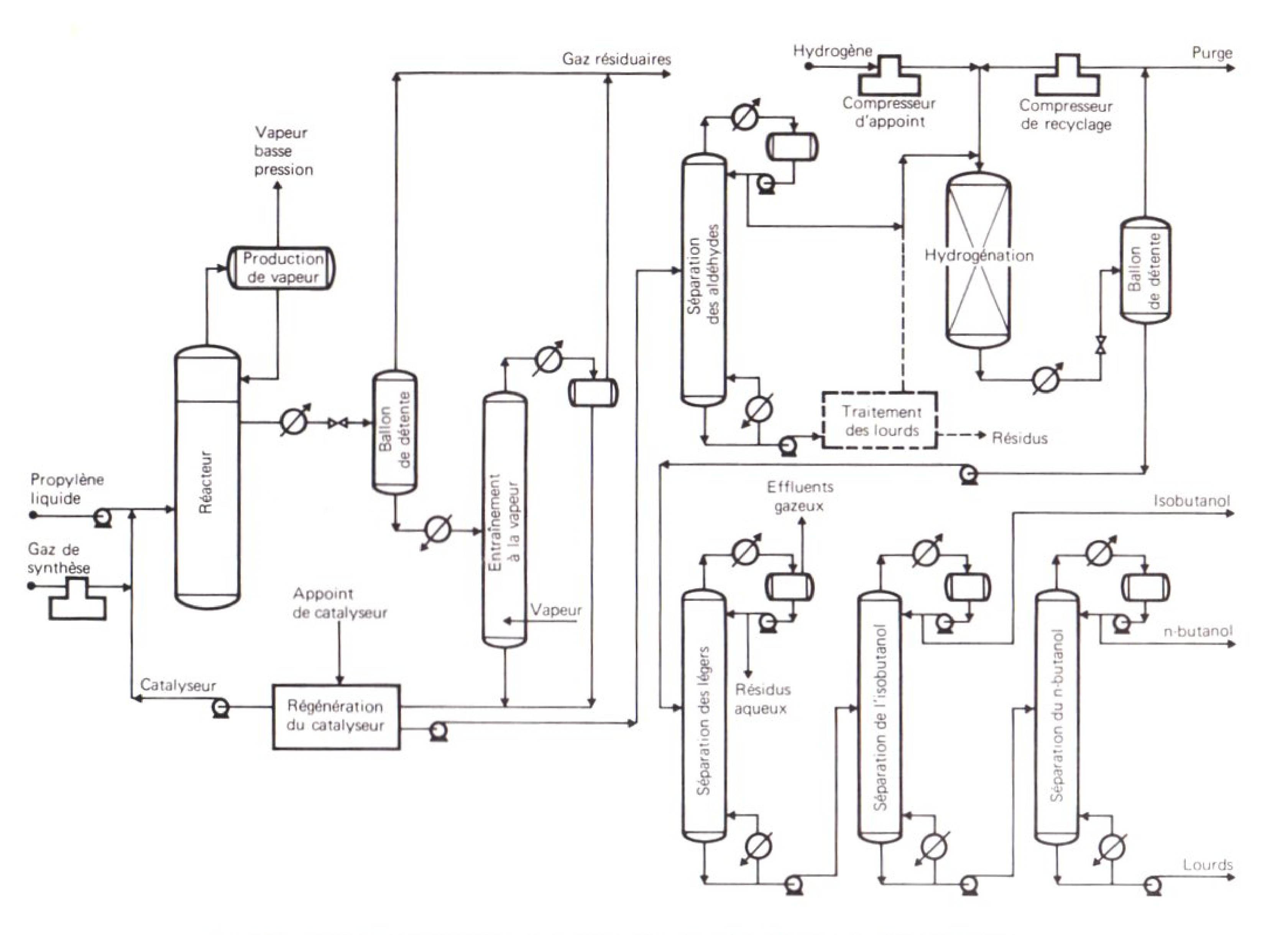


Fig. IX.5. Fabrication de butanols par synthèse Oxo. Procédé Ruhrchemie—Rhône-Poulenc.

La réaction principale mise en jeu est la suivante :

$$CH_3 - CH = CH_2 + 3\,CO + 2\,H_2O \longrightarrow C_4H_9\,OH + 2\,CO_2$$

$$\Delta H^o_{298} = -240 \text{ kJ/mol}$$

On opère à **100° C** sous **1,5.10^6 Pa abs.** en présence de **fer pentacarbonyle,** de **butylpyrrolidone** et d'eau.

III.1.3. L'obtention du butanol-1 par fermentation acétono-butylique

Développée en Grande-Bretagne par Chaïm Weizmann entre 1911 et 1913 pour la production de butadiène à partir de butanol, elle fut poursuivie pendant la première guerre mondiale pour fabriquer l'acétone nécessaire à l'obtention du coton poudre. Depuis, des unités se sont implantées aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest, que la concurrence de la pétrochimie obligea à fermer. L'augmentation du prix du pétrole brut redonne de l'intérêt à cette fermentation. On opère en anaérobiose en présence d'une bactérie, le **Clostridium acetobutylicum,** à une température voisine de **34° C** et à un pH compris entre 6,5 et 5. Le substrat peut être constitué de sucres en C_6 (glucose, fructose), en C_5 (xylose), de disaccharides (saccharose, lactose) ou de polysaccharides (amidon). On peut en particulier utiliser l'ensemble des sucres qui résultent de l'hydrolyse enzymatique de certains substrats lignocellulosiques. Outre l'acétone et le n-butanol, il se forme de l'éthanol et de l'isopropanol (% poids) :

. n-butanol : 57 à 75
. Acétone : 20 à 35
. Ethanol : 1 à 10
. Isopropanol : 0 à 2.

III.1.4. Données économiques

Le tableau IX.8 fournit les données économiques de la synthèse Oxo sur le propylène pour les procédés utilisant l'hydrure du cobalt tétracarbonyle, le cobalt modifié par une phosphine et le rhodium modifié.

III.1.5. Usages et producteurs

Le tableau IX.9 donne un aperçu des spécifications commerciales des butanols.

Les tableaux IX.10 et IX.11 présentent de leur côté les usages et la production du n-butanol et de l'isobutanol pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon en 1981.

Tableau IX.8

Production de n-butanol. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Procédé	Synthèse Oxo		
Nature du catalyseur	H Co $(CO)_4$	H Co $(CO)_3$ PR_3	Rh
Technologie type	Ruhrchemie	Shell	Celanese
Capacité de production (t/a)	70 000	70 000	70 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	250	150	180
Consommations par tonne d'alcool :			
Matières premières :			
Propylène (t)	0,85	0,78	0,72
Gaz de synthèse (1/1) (Nm^3)	1 100	1 350	780
Hydrogène (100 %) (kg)	35	–	30
Sous-produit :			
Isobutanol (t)	0,30	0,11	0,08
Utilités :			
Vapeur (t)	5,0	2,2	2,5
Electricité (kWh)	350	200	150
Combustible (10^6 kJ)	(–) 9,5	(–) 12	(–) 9
Eau de refroidissement (m^3)	120	150	110
Eau de procédé (m^3)	1	–	1
Azote (Nm^3)	4	–	9
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	70	320 (1)	80
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	5	5

(1) Dont 180 FF pour le catalyseur.

Tableau IX.9

Spécifications commerciales moyennes du n-butanol et de l'isobutanol

	Butanol-1	Isobutanol
Pureté minimale (% pds)	99,0	99,3
Densité 20/20	0,810–0,812	0,800–0,805
Distillation (° C)	117,3–118	107,3–108,2
Acidité (en CH_3COOH) (ppm) maxi.	50	100
Eau (ppm) maxi.	500–1 000	700
Matières non volatiles (g/100 ml)	0,005	–
Matières en suspension	Néant	Néant

Tableau IX.10

Production et consommation de n-butanol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Acrylate de butyle	15	27	15
Ethers glycoliques	16	23	16
Solvants	16	19	24
Acétate de butyle	25	13	17
Phtalates DBP-BBP (1)	17	9	20
Aminorésines	5	4	–
Divers	6	5	8
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	350	365	110
Capacité (10^3 t/a)	570	565	150
Consommation (10^3 t/a)	330	340	95

(1) DBP = dibutylphtalate. BBP = butylbenzylphtalate.

Tableau IX.11

Production et consommation d'isobutanol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Additif pour essence	29	–	–
Acide méthacrylique	18	–	12
Solvants	12	40	53
Acétate de butyle	11	40	23
Ethers glycoliques	6	–	–
Aminorésines	3	–	–
Plastifiants	6	10	–
Divers	15	10	12
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	280	65	45
Capacité (10^3 t/a)	300	105	65
Consommation (10^3 t/a)	240	80	40

Tableau IX.12

Production de butanols secondaire et tertiaire par hydratation des n-butènes et de l'isobutène
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature de l'alcool	Butanol secondaire	Butanol tertiaire
Nature du catalyseur	Acide sulfurique	Résines
Technologie type	Maruzen	B.A.S.F.
Capacité (t/a)	40 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	60	40
Consommations par tonne d'alcool :		
Matière première : coupe C_4 (t)	1,15 (1)	1,90 (2)
Sous-produit : coupe C_4 (t)	0,30	1,15
Utilités :		
Vapeur (t)	11,0	1,9
Electricité (kWh)	140	35
Eau de refroidissement (m^3)	580	60
Eau de procédé (m^3)	15	1
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	–	50
Acide sulfurique (kg)	9	–
Soude (kg)	22	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3

(1) Composition (% pds) : n-butènes : 73,5 ; isobutène : 2,0 ; C_5+ : 2,0 ; butanes : 22,5.
(2) Teneur en isobutène (% pds) : 45.

Tableau IX.13

Production et consommation de butanol secondaire en 1981

	C.E.E.	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Méthyléthylcétone (MEK)	89	95	90
Divers	11	5	10
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	255	570	–
Capacité (10^3 t/a)	330	820	–
Consommation (10^3 t/a)	245	540	–

III.2. LE BUTANOL SECONDAIRE OU BUTANOL–2

L'intérêt du butanol-2 (d_4^{20} = 808, $E_{1,013}$ = 99,5° C) réside dans le fait qu'il est utilisé pour 90 % de sa production dans la synthèse, par déshydrogénation, de la MEK.

On le fabrique par **hydratation indirecte** des n-butènes, les isomères-1 et -2 conduisant au même butanol-2. On les absorbe dans de l'acide sulfurique à 80 % poids, à **15–20° C** sous **$0,7.10^6$ Pa abs.** On hydrolyse ensuite les esters sulfuriques obtenus à **25–35° C** sous **$0,1.10^6$ Pa abs.** avec de l'acide sulfurique à 65–75 % poids (procédés **Exxon, Maruzen, Shell,** etc.).

L'**hydratation** catalytique **directe** des n-butènes, malgré d'importants travaux de recherche (**Deutsche Texaco, Mitsubishi, Mitsui, Petrotex, Shell,** etc.), n'a pas encore abouti à des réalisations industrielles.

Les données économiques relatives à l'obtention du butanol-2 selon la technologie Maruzen sont rassemblées dans le tableau IX.12.

Le tableau IX.13 rassemble pour sa part les usages et la production de butanol secondaire en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981.

III.3. LE BUTANOL TERTIAIRE OU ALCOOL BUTYLIQUE TERTIAIRE

On peut obtenir l'alcool butylique tertiaire (d_4^{20} = 0,7856, $E_{1,013}$ = 82,5° C) par hydratation de l'isobutène soit par l'acide sulfurique dilué (50 à 65 % poids), soit en présence de résines échangeuses d'ions acides. A part une petite installation de **Shell** aux Etats-Unis, qui utilise l'**hydratation sulfurique,** il n'existe actuellement pas d'unité industrielle de taille importante opérant selon cette technique.

La seule voie industrielle de fabrication de l'alcool butylique tertiaire repose sur une variante du procédé **Oxirane** de production de l'oxyde de propylène, dans laquelle l'isobutane intervient comme coréactif et l'alcool en tant que coproduit.

L'analyse technologique de ce schéma et les données économiques qui s'y rapportent sont présentées dans le chapitre VII, paragraphe II.4, qui traite de la fabrication de l'oxyde de propylène.

Les informations à caractère économique disponibles sur l'hydratation directe de l'isobutène sur résines échangeuses d'ions sont pour leur part rassemblées dans le tableau IX.12.

Le principal producteur d'alcool butylique tertiaire est, en Europe de l'Ouest, Oxirane Europe Inc., à Rozenburg aux Pays-Bas, avec une capacité en 1981 de l'ordre de 200 000 t/a, devant atteindre 450 000 t/a en 1983. Aux Etats-Unis, mis à part la petite unité de Shell (5 000 t/a), Oxirane Corp. est également le plus gros fabricant d'alcool

terbutylique avec une capacité d'environ $1,1.10^6$ t/a, installée à Bayport (Texas). Dans les deux cas, le marché visé est pour l'essentiel celui des carburants de substitution ou mieux des promoteurs d'octane, avec la commercialisation du GTBA d'une part, dont les spécifications font l'objet du tableau IX.14, et de l'Oxinol d'autre part, mélange ayant en pourcents poids la composition suivante : alcool butylique tertiaire : 45–55 ; méthanol : 45–55 ; butanes : 1,5–2,0 ; eau : 0,5–0,8 ; autres composés oxygénés : 0,2–0,5. Dans une moindre mesure, il s'agit de produire de l'isobutène par déshydratation.

Au Japon, Mitsui Petrochemical et Kuraray Isoprene Chemical fabriquent respectivement 52 000 et 13 000 t/a d'alcool terbutylique, destiné à l'obtention de méthacrylate de méthyle, en mettant en œuvre l'opération inverse de la précédente, c'est-à-dire l'hydratation de l'isobutène.

Tableau IX.14

Spécifications commerciales moyennes de l'alcool butylique tertiaire (usage carburant)

Composition (% pds) :		
Alcool butylique tertiaire	mini.	95
Butanes	maxi.	2,5
Acétone	maxi.	1,0
Eau	maxi.	1,0
Autres constituants oxygénés	maxi.	0,5
Densité 20/20 (° C)		0,785
Tension de vapeur Reid (psia)		7
Courbe de distillation (° C) :		
10 %		80
90 %		83
Point final		86
Température de cristallisation (° C)		13

Remarque : Les pentanols ou alcools amyliques, plus spécialement le pentanol-1, le méthyl-2 butanol-1 et le méthyl-3 butanol-1, n'ont pas l'importance industrielle des alcools précédents. On les prépare par synthèse Oxo et hydrogénation à partir des n-butènes et de l'isobutène. Ils sont utilisés comme solvants et leurs esters comme parfums.

IV. LES ALCOOLS SUPERIEURS

On classe dans cette rubrique des alcools primaires ou secondaires, linéaires ou ramifiés, ayant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone compris entre 6 et 18. Leurs deux principaux débouchés sont les plastifiants pour les C_6–C_{11} et les détergents pour les C_{12}–C_{18}.

On peut les obtenir par les différentes voies suivantes :

– **Oxydation des n-paraffines.**

– **Synthèse Oxo sur les oléfines,** suivie de l'hydrogénation des aldéhydes formés ou de leur produit d'aldolisation.

– **Oligomérisation de l'éthylène** suivie d'oxydation (procédé Alfol).

– **Hydrogénolyse des esters méthyliques d'acide gras,** résultant de la transestérification des graisses animales ou végétales par le méthanol. Ce procédé, sortant du cadre de cet ouvrage, ne sera pas traité ici, bien que l'augmentation du prix du pétrole brut lui donne actuellement une certaine importance.

IV.1. LA SYNTHESE DES ALCOOLS SUPERIEURS PAR OXYDATION DES PARAFFINES

L'oxydation directe des paraffines par l'oxygène de l'air est une réaction peu sélective qui fournit un mélange complexe d'alcools, de cétones, d'acides et d'esters. Elle fut utilisée en Allemagne pendant la dernière guerre mondiale pour la fabrication d'acides gras. L'orientation de cette réaction vers la production d'alcools résulte des recherches des Japonais Nobori et Kawai (1943) et du Russe Bashkirov (1956). La sélectivité en alcools par rapport aux autres produits d'oxydation provient de l'emploi d'acide borique qui soustrait les hydroperoxydes d'alkyles secondaires à toute oxydation ultérieure en les transformant en esters boriques stables.

La paraffine est oxydée par de l'air entre **150 et 200° C** en présence de 0,1 % poids de **permanganate de potassium** et 5 % poids d'**acide borique,** en limitant la conversion à 15–20 %. On récupère par distillation les paraffines non transformées et on les recycle, puis on hydrolyse les borates ; on neutralise ensuite à la soude pour éliminer les composés acides et on sépare les alcools par distillation. L'acide borique en solution aqueuse est récupéré et recyclé à son tour.

Les sélectivités sont de 70 % molaire en alcools secondaires, 20 % en cétones et 10 % en acides organiques.

IV.2. LA SYNTHESE DES ALCOOLS SUPERIEURS PAR HYDROFORMYLATION DES OLEFINES

L'hydroformylation ou synthèse Oxo appliquée au propylène et aux butènes pour la fabrication des alcools légers (voir paragraphe III.1.2) permet au départ d'oléfines plus lourdes d'obtenir des alcools supérieurs.

Dans le cas des oléfines à longue chaîne, l'isomérisation de la double liaison peut conduire à un plus grand nombre d'aldéhydes isomères. De plus, la présence de ramifications, principalement de groupements fixés à la double liaison, diminue considérablement la vitesse d'hydroformylation. Les aldéhydes formés sont hydrogénés en alcools.

Mis à part le propylène qui peut être la matière première de la fabrication de l'éthyl-2 hexanol, les principales oléfines utilisées dans la synthèse Oxo des alcools supérieurs résultent :

– Du craquage des cires de paraffines (voir chapitre II, paragraphe III.2).

– De l'oligomérisation de l'éthylène (voir chapitre II, paragraphe III.3.1).

– De la dimérisation d'oléfines légères (procédé Dimersol de l'I.F.P.) (voir chapitre II, paragraphe III.3.2).

– De l'oligomérisation en présence d'acide phosphorique du propylène et des butènes (voir chapitre II, paragraphe III.3.2).

– De la déshydrogénation des n-paraffines (voir chapitre II, paragraphe III.4).

IV.2.1. La synthèse de l'éthyl-2 hexanol

Elle consiste en l'**aldolisation** du butyraldéhyde, suivie de la **déshydratation** et de l'**hydrogénation** de l'aldol. Le butyraldéhyde peut provenir soit de l'aldolisation de l'acétaldéhyde, soit de la synthèse Oxo sur le propylène, cette seconde voie étant la plus souvent utilisée. On peut résumer ces diverses possibilités de la manière suivante :

a) Matière première : éthylène

$$\underset{\text{éthylène}}{2\,C_2H_4} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{acétaldéhyde}}{2\,CH_3-CHO} \longrightarrow \underset{\text{aldol}}{CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{crotonaldéhyde}}{CH_3-CH=CH-CHO}$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{butyraldéhyde}}{CH_3-CH_2-CH_2-CHO}$$

b) Matière première : propylène

$$\underset{\text{propylène}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow{+\,CO\,+\,H_2} \text{butyraldéhyde}$$

$$\underset{\text{butyraldéhyde}}{2\,CH_3-CH_2-CH_2-CHO} \longrightarrow \underset{\text{aldol}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-\underset{\substack{|\\ CH_2-CH_3}}{CH}-CHO} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{éthyl-2 hexénal}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH=\underset{\substack{|\\ CH_2-CH_3}}{C}-CHO} \xrightarrow{2\,H_2} \underset{\text{éthyl-2 hexanol}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_2-CH_3}}{CH}-CH_2OH}$$

La **condensation aldolique** du butyraldéhyde s'effectue en présence de **soude** qui agit comme catalyseur (procédé **Ruhrchemie**) ; on opère dans ce cas à **80–130° C** sous **0,3 à 1.10^6 Pa abs.** ; l'élimination en continu d'une molécule d'eau conduit à l'éthyl-2 hexénal. L'**hydrogénation** de l'éthyl-2 hexénal se fait en présence d'un catalyseur au **nickel** entre **100 et 150° C** et sous **5 à 10.10^6 Pa abs.**

La synthèse Oxo sur le propylène a été décrite au paragraphe III.1.2.

IV.2.2. Le procédé Aldox (Fig. IX.6)

Une variante de la synthèse de l'éthyl-2 hexanol consiste à combiner en une seule étape l'hydroformylation de l'oléfine et l'aldolisation de l'aldéhyde qui en résulte ; il s'agit du procédé Aldox utilisé par **Exxon** aux Etats-Unis et au Japon, par **Shell** en Grande-Bretagne et aux Etats-Unis. Ce procédé est applicable théoriquement à la production d'autres alcools de masse moléculaire élevée et non linéaires. Cependant, pour les oléfines supérieures au propylène, la sélectivité en alcool diminue en raison du nombre élevé des aldolisations croisées qui peuvent se produire entre les différents aldéhydes isomères.

Le schéma général de la transformation est le suivant :

$$R-CH=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow{Co} \begin{cases} R-CH(CH_3)-CHO \\ R-CH_2-CH_2-CHO \end{cases} \qquad \text{Hydroformylation}$$

$$2\,R-CH_2-CH_2-CHO \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH(CH_2-R)-CHO \qquad \text{Aldolisation}$$

$$R-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH(CH_2-R)-CHO \xrightarrow{Zn} R-CH_2-CH_2-CH=C(CH_2-R)-CHO+H_2O$$

$$R-CH_2-CH_2-CH=C(CH_2-R)-CHO+H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_2-R)-CHO$$

$$\text{Aldéhyde} + H_2 \longrightarrow \text{alcool}$$

On ajoute au catalyseur d'hydroformylation un cocatalyseur favorisant la réaction d'aldolisation et qui peut être l'**acétylacétonate de zinc** ou l'**éthylate de magnésium**, dans le cas des systèmes à base de cobalt non modifié. Pour les catalyseurs **cobalt-phosphine, Shell** utilise la **potasse.**

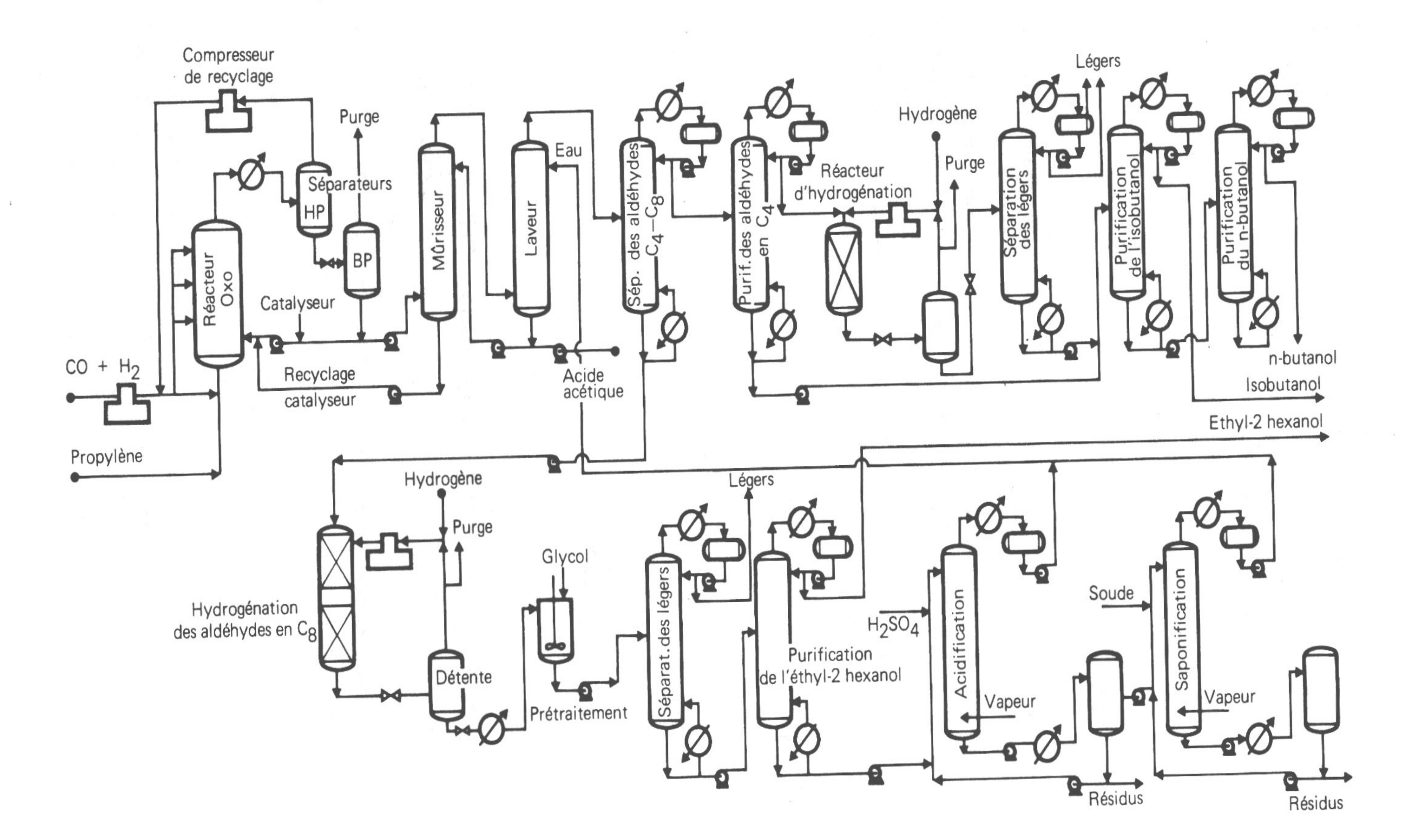


Fig. IX.6. Production d'éthyl-2 hexanol. Procédé Aldox.

IV.2.3. La synthèse Oxo appliquée aux oléfines lourdes

IV.2.3.1. La synthèse Oxo sur les heptènes et les octènes

Ces oléfines sont présentes dans les essences légères de craquage catalytique, de vapocraquage ou de cokéfaction des résidus, d'où elles peuvent être extraites ; mais elles résultent le plus souvent de la dimérisation ou de la codimérisation du propylène et des butènes (voir chapitre II, paragraphe III.3.2).

La synthèse Oxo se fait pour les **C_7** à une température de **170–185° C** sous une pression de **18 à 25.10^6 Pa abs.** et pour les **C_8** vers **150–175° C** sous **20 à 30.10^6 Pa abs.**

IV.2.3.2. La synthèse Oxo sur d'autres oléfines supérieures

Outre l'isooctanol et l'isononanol précédemment cités, on peut obtenir l'isodécanol à partir du trimère du propylène et l'isotridécanol à partir de son tétramère. On fabrique aussi des alcools ayant 8 à 14 atomes de carbone par synthèse Oxo sur les oléfines de craquage de cires de paraffines et sur les oléfines résultant de l'oligomérisation de l'éthylène ou de la déshydrogénation des paraffines.

IV.3. LA SYNTHESE DES ALCOOLS SUPERIEURS PAR OLIGOMERISATION DE L'ETHYLENE. LE PROCEDE ALFOL

IV.3.1. Le principe

Dérivée du procédé Ziegler de polymérisation de l'éthylène (procédé Alfène produisant des oléfines α-linéaires), cette technique permet d'accéder à des alcools linéaires de hauts poids moléculaires à nombre pair d'atomes de carbone (C_4–C_{20}+). Elle a été mise au point par la **Continental Oil Co.** et fait intervenir la réaction de croissance du polyéthylène à partir du **triéthylaluminium** ; l'interruption de la chaîne est provoquée par une oxydation du produit.

Préparation du catalyseur :

$$Al + 3/2\ H_2 + 2\ Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow 3\ Al(C_2H_5)_2H$$

$$3\ Al(C_2H_5)_2H + 3\ C_2H_4 \longrightarrow 3\ Al(C_2H_5)_3$$

Réaction de croissance :

$$Al(C_2H_5)_3 + 3n\ C_2H_4 \longrightarrow Al\,[\,(CH_2 - CH_2)_n - C_2H_5\,]_3$$

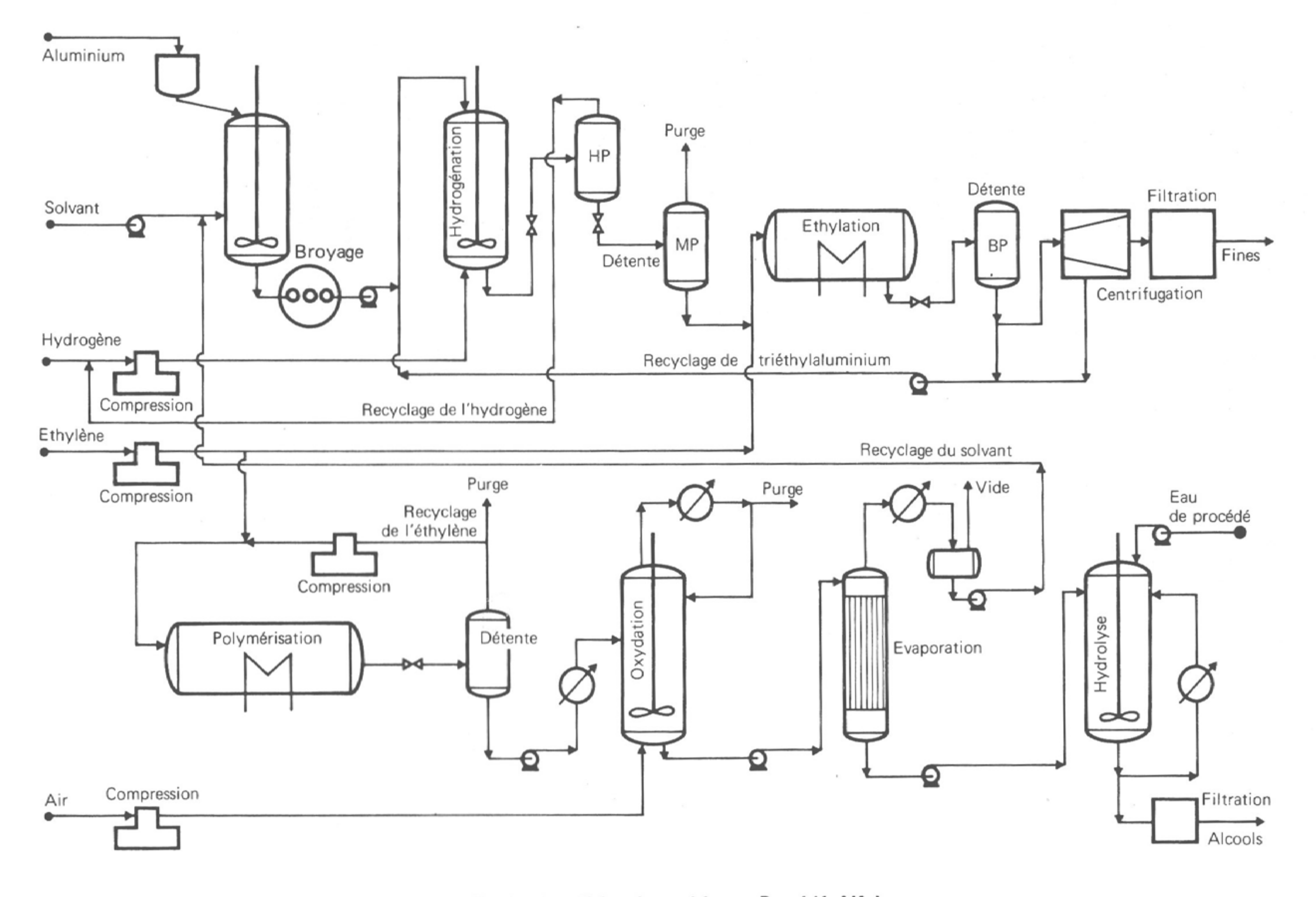


Fig. IX.7. Production d'alcools supérieurs. Procédé Alfol.

Oxydation :

$$Al\,[(CH_2 - CH_2)_n - C_2H_5]_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow Al\,[O(CH_2 - CH_2)_n - C_2H_5]_3$$

Hydrolyse :

$$Al\,[O(CH_2 - CH_2)_n - C_2H_5]_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,CH_3 - (CH_2 - CH_2)_n - CH_2OH + Al(OH)_3$$

On maintient en général la température inférieure à **130° C** et on opère **sous pression** de façon à augmenter la vitesse de combinaison de l'éthylène. La polymérisation est très exothermique. Il faut éviter de dépasser 250° C, température au-delà de laquelle il y a décomposition explosive du produit de la réaction.

L'oxydation très exothermique est complète ; elle doit s'effectuer en l'absence d'eau pour éviter l'hydrolyse des alkyls aluminium non oxydés.

Les principaux sous-produits de la réaction sont des esters, des éthers, des acides et des aldéhydes. Les alcools obtenus se répartissent en poids moléculaire suivant la loi de Poisson ; on obtient ainsi, à côté d'une quantité maximale du produit désiré, des alcools de nombre de carbone pair, plus légers et plus lourds.

IV.3.2. La réalisation industrielle (Fig. IX.7)

La réalisation industrielle du procédé fait intervenir les étapes suivantes :

— La préparation du catalyseur. La poudre d'aluminium, très divisée par broyage, est dispersée dans un solvant. La boue active, additionnée de triéthylaluminium provenant du recyclage de l'installation, est ensuite hydrogénée sous pression par de l'hydrogène sec à 90 %. On obtient l'hydrure de diéthylaluminium qui, au contact de l'éthylène sous pression, donne du triéthylaluminium, dont on recycle deux molécules à l'hydrogénation pour une molécule dirigée vers l'étape de polymérisation.

— La polymérisation ou réaction de croissance donne une répartition des produits conforme à la loi de Poisson.

Ces composés peuvent aller de C_2 à C_{22}. A titre d'exemple, une des distributions initialement obtenue a été la suivante (% poids) :

$C_2 = 1,1$; $C_4 = 9,6$; $C_6 = 17,4$; $C_8 = 24,5$; $C_{10} = 20,9$; $C_{12} = 13,8$; $C_{14} = 7,2$; $C_{16} = 3,5$; $C_{18} = 1,3$; $C_{20} = 0,5$; $C_{22} = 0,2$.

Dans certains cas, on utilise pour augmenter la vitesse de croissance une circulation à grand débit d'un excès d'oléfine (technique Zosel) ; à 160—170° C, la réaction est ainsi 5 à 16 fois plus rapide.

L'élimination des calories pose un problème technologique particulièrement délicat. En raison des fuites possibles dans le dispositif de refroidissement, l'eau ne peut être utilisée directement à cause de son affinité pour les alkyls aluminium. Le système préconisé, à double jaquette, utilise un fluide intermédiaire (l'isopentane) lui-même refroidi par de l'eau.

– L'oxydation. Elle se fait par l'air. L'azote résiduaire sert, dans la préparation du catalyseur, à maintenir une atmosphère inerte au stockage de la poudre d'aluminium nécessaire à la fabrication du triéthylaluminium. L'élimination des calories peut être assurée par l'eau.

– L'hydrolyse. Elle est réalisée au moyen d'acide sulfurique à 98 % et donne comme sous-produit une alumine très pure. Conoco utilise une technique lui permettant d'éviter la corrosion de l'appareillage en fer.

– La neutralisation. L'acide sulfurique résiduel est neutralisé par une solution diluée de soude. Les alcools sont ensuite lavés à l'eau, afin d'enlever le sulfate de sodium.

– Le fractionnement. Les alcools bruts sont tout d'abord débarrassés de l'eau par distillation, puis séparés deux par deux dans une série de colonnes opérant sous vide pour éviter toute décomposition thermique.

Deux procédés ont été commercialisés sur la base de l'oligomérisation de l'éthylène, l'un par **Conoco Chemicals,** l'autre par **Ethyl Corporation** ; ils se différencient par la courbe de répartition des différents alcools formés. Alors que les alcools «Alfol» de Conoco vont de C_2 à C_{22} avec environ 55 % de C_{12} et plus (Fig. IX.8), la répartition des alcools d'Ethyl est plus étroite et comporte 85 % de $C_{12}+$. Cette modification de la courbe de répartition résulte de la mise en œuvre d'une étape supplémentaire de transalkylation par le triisobutylaluminium.

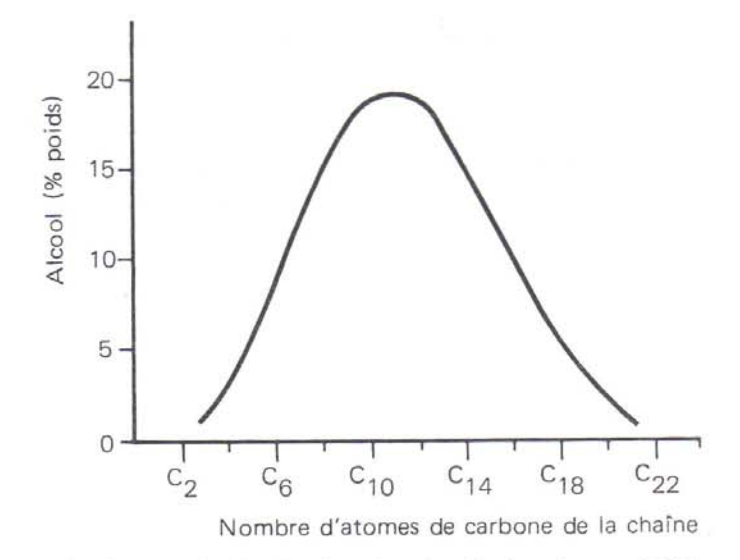


Fig. IX.8. Courbe de distribution des alcools dans le procédé Conoco.

IV.4. DONNEES ECONOMIQUES

Les tableaux IX.15 et IX.16 rassemblent les principales données économiques disponibles dans les publications ou recalculées, relatives à la production d'éthyl-2 hexanol, d'isooctanols en mélange ou d'alcools supérieurs par diverses voies industrielles.

Tableau IX.15

Production d'isooctanols. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature de l'alcool	Ethyl-2 hexanol				Autres iso-octanols
Nature du catalyseur	$HCo(CO)_4$	$HCo(CO)_3PR_3$	Rh	$HCo(CO)_4$ + Zn (Aldox)	$HCo(CO)_4$
Technologie type	Ruhrchemie	Shell	Celanese	Exxon-Shell	Ruhrchemie
Capacité de production (t/a)	50 000	50 000	50 000	30 000	40 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	240	160	180	200	170
Consommations par tonne d'alcool :					
Matières premières :					
Propylène (t)	1,10	0,90	0,85	1,4 (1)	–
Heptènes (t)	–	–	–	–	1,20
Gaz de synthèse (1/1) (Nm^3)	1 400	1 380	900	1 500	880
Hydrogène (100 %) (kg)	45	–	35	35	40
Sous-produits :					
n-butanol (t)	(–) 0,15	(–) 0,10	–	(–) 0,15	–
Isobutanol (t)	(–) 0,35	–	–	(–) 0,40	–
Isobutyraldéhyde (t)	–	–	(–) 0,10	–	–
Utilités :					
Vapeur (HP) (t)	5,5	3,0	3,0	2,9	3,5
(BP) (t)	(–) 1,2	–	(–) 0,5	–	–
Electricité (kWh)	420	580	200	690	240
Combustible (10^6 kJ)	(–) 10	(–) 16	(–) 10	(–) 23	(–) 23
Eau de refroidissement (m^3)	180	240	200	220	180
Eau de procédé (m^3)	1	–	1	5	2
Eau de chaudière (m^3)	2	–	–	–	–
Azote (Nm^3)	5	–	10	–	10
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	80	350 (2)	100	400 (2)	90
Soude (t)	–	–	–	0,35	–
Acide sulfurique (kg)	–	–	–	40	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	7	5	7	6	5

(1) Propylène à 92 % pds. (2) Dont 200 F/t de catalyseur.

Tableau IX.16

Production d'alcools supérieurs. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du procédé	Hydroformylation des oléfines		Oxydation des n-paraffines	Alfol	
Nature du catalyseur	$HCo(CO)_4$	$HCo(CO)_3PR_3$	Acide borique	–	–
Technologie type	Ruhrchemie	Shell	Russe	Conoco	Ethyl
Capacité de production (t/a)	40 000	40 000	25 000	50 000	100 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	200	160	120	310	630
Consommations par tonne d'alcool :					
Matières premières :					
Ethylène (t)	–	–	–	1,1	1,4
Oléfines (C_{10}–C_{20}) (t)	1,45	1,05	–	–	–
n-paraffines (t)	–	–	1,35	–	–
Gaz de synthèse (Nm^3)	500 (1)	520 (2)	–	–	–
Hydrogène (kg)	20	–	–	10	15
Sous-produits :					
Alcools (t)	–	–	–	–	(–) 0,3
Utilités :					
Vapeur (t)	3,8	3,0	5,0	1,0	1,5
Electricité (kWh)	240	250	180	240	420
Combustible (10^6 kJ)	(–) 25	(–) 10	1,0	7,0	6,5
Eau de refroidissement (m^3)	180	120	200	100	120
Eau de procédé (m^3)	4	2	8	8	50
Eau de chaudière (m^3)	–	–	–	10	12
Azote (Nm^3)	10	10	3	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	80	380 (3)	–	25	30
Aluminium (kg)	–	–	–	65	20
Acide borique (kg)	–	–	15	–	–
Acide sulfurique (t)	–	–	–	0,35	0,10
Soude (kg)	–	–	200	15	–
Ammoniac (kg)	–	–	–	15	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	5	4	6	10

(1) $H_2/CO \simeq 1/1$. (2) $H_2/CO \simeq 2/1$. (3) Dont 220 F/t de catalyseur.

IV.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau IX.17 rassemble les spécifications commerciales moyennes de l'éthyl-2 hexanol et de divers alcools oxo supérieurs.

Tableau IX.17

Spécifications commerciales moyennes de l'éthyl-2 hexanol et des alcools oxo supérieurs

Nature de l'alcool	Ethyl-2 hexanol	Alcool isooctylique	Alcool nonylique	Alcool hexadécylique
Pureté (% pds) mini.	–	99,6	–	–
Densité 20/20 (° C)	0,8325–0,8345	0,831–0,832	0,827	0,839
Intervalle de distillation (° C)	182–186	186–190	193–197,8	152–161 (1)
Acidité (en acide acétique) (ppm) mini.	100	10	10	–
Eau (ppm) mini.	100	500	500	1 000
Point éclair (vase ouvert) (° C)	76,7	74–82+	80	135

(1) Sous $1,3.10^3$ Pa.

Deux unités d'**oxydation des n-paraffines** fonctionnent actuellement dans le monde : l'une aux Etats-Unis à Texas City (23 000 t/a) appartenant à **Union Carbide,** l'autre au Japon à Kawasaki (12 000 t/a) opérant pour le compte de **Japan Catalytic Chemicals.** Toutes deux traitent des charges paraffiniques constituées de molécules ayant de 11 à 15 atomes de carbone et produisent des alcools secondaires de même nature avec une répartition statistique de la fonction hydroxyle.

L'**hydroformylation des oléfines** est beaucoup plus répandue, que ce soit pour la fabrication d'éthyl-2 hexanol, dont le tableau IX.18 fournit une répartition des usages pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon, ainsi que des indications de production, capacité et consommation pour ces trois zones géographiques, ou pour celle des divers autres alcools obtenus par synthèse Oxo. De ce point de vue, les tableaux IX.19 et IX.20 donnent un aperçu du poids économique relatif de ces produits dans les trois grandes régions industrielles déjà citées et de leur intervention dans l'application principale à laquelle ils participent, c'est-à-dire la fabrication de plastifiants. Les capacités d'alcools pour détergents ($C \geqslant 12$) aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest atteignaient en 1981 respectivement 250 000 et 75 000 t/a. Au Japon, on note un projet de construction d'une installation de 20 000 t/a d'alcools linéaires C_7-C_{14} par **Mitsubishi Chemical** à Mizushima, une unité de 20 000 t/a de capacité d'alcools $C_{12}-C_{15}$ à

Yokkaichi appartenant à **Mitsubishi Petrochemicals,** et à Ichihara, sur le site de **Nissan Chemical** Industries, 40 000 t/a d'heptanol et 40 000 t/a d'alcools linéaires et ramifiés C_9–C_{14} ; 50 000 t/a d'alcools C_6–C_{18} sont produites autrement que par hydroformylation (hydroxylation catalytique ou oxydation des n-paraffines).

Tableau IX.18

Production et consommation de l'éthyl-2 hexanol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Plastifiants dont :			
Dioctylphtalate	100	55	100
Dioctyladipate et autres	–	15	–
Acrylates	–	15	–
Améliorant cétane	–	4	–
Divers	–	11	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	600	145	260
Capacité (10^3 t/a)	780	215	270
Consommation (10^3 t/a)	450	180	230

Tableau IX.19

Répartition de la production d'alcools oxo en 1981 (% pds)

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Nature des alcools :			
Heptanol	–	–	7
Butanols	6	33	30
Ethyl-2 hexanol	60	10	54
Alcools linéaires	9	25	9
Isodécanol/isooctanol	11	13	–
Divers	14	19	–
Total	100	100	100

La technologie Alfol est commercialisée aux Etats-Unis par **Conoco** (120 000 t/a d'alcools C_6 à C_{22} à Westlake, Louisiane) et **Ethyl Corporation** (115 000 t/a d'alcools C_6 à C_{20} à Pasadena, Texas). En Europe de l'Ouest, **Condea Chemie** possède une unité d'une capacité de 35 000 t/a à Brunsbuettel (Allemagne Fédérale). Ces alcools sont essentiellement utilisés à la fabrication de détergents.

Tableau IX.20

Consommation des alcools pour plastifiants en 1981 (% pds)

Nature des alcools	Europe de l'Ouest	Etats-Unis
Hexanol	–	2
Isooctanol	40	10
Isononanol	20	25
Isodécanol	28	23
Tridécanol	3	9
C_7–C_{11} linéaires (par Oxo seulement)	9	31
Total	100	100

Chapitre X

LE PHENOL, L'ACETONE, LE METHYLETHYLCETONE

I. LE PHENOL

Le phénol (d_4^{20} = 1,072, F = 41° C, $E_{1,013}$ = 182° C) a joué un grand rôle dans les premiers développements des matières plastiques (résines) et des fibres synthétiques (nylon). Déplacé quelque peu dans ses usages par de nouvelles matières plastiques, et en tant qu'intermédiaire par le cyclohexane et ses dérivés, il reste l'un des grands produits de l'industrie chimique organique.

Parmi les procédés industriels de la fabrication du phénol :

– Deux, les plus anciens, ont pratiquement disparu ; le premier opère par **sulfonation du benzène** suivie d'une fusion alcaline de l'acide sulfonique formé, le second par **chloration** catalytique liée à l'hydrolyse basique du chlorobenzène obtenu.

– Deux autres, plus récents, ne représentent à ce jour qu'une faible partie de la production mondiale ; le premier met en œuvre l'**oxychloration** en phase vapeur du benzène, complétée d'une hydrolyse (procédé Hooker-Raschig) ; le second convertit le toluène par une **oxydation catalytique** en phase liquide au mécanisme complexe (procédé Dow).

Pour sa part, l'**oxydation en phase liquide du cyclohexane**, suivie dans une seconde étape de la déshydrogénation catalytique des produits obtenus (procédé Scientific Design), n'a donné lieu qu'à la construction d'une seule unité, actuellement arrêtée.

– Le plus recherché (tableau X.1), malgré sa relative ancienneté, reste l'**oxydation du cumène,** obtenue par alkylation du benzène par le propylène ; l'hydroperoxyde formé subit ensuite un clivage en phénol et acétone.

Par ailleurs, bien qu'ils n'aient pas encore abouti à la construction d'unités industrielles, divers travaux de développement ont contribué à l'élaboration de procédés dans les différentes voies suivantes :

– L'hydroperoxydation du phénylcyclohexane, produit par hydroalkylation du benzène, puis le clivage de l'hydroperoxyde en phénol et cyclohexanone (procédé Phillips).

Tableau X.1

Importance relative des diverses voies industrielles de synthèse du phénol dans le monde en 1982

Procédés	% pds de capacité
Sulfonation du benzène	1,0
Chloration du benzène	0,5
Oxychloration du benzène	–
Voie au cumène	90,0
Oxydation du toluène	6,5
Carbochimie	2,0
Total	100,0

– L'hydrolyse en phénol et acide acétique de l'acétate de phényle, issu de l'acétoxylation, en présence d'air et d'acide acétique, du benzène.

– L'oxychloration en phase liquide du benzène, puis l'hydrolyse du chlorobenzène obtenu en phénol (procédé Gulf).

– La conversion en phase vapeur de l'acide benzoïque en phénol, l'acide provenant de l'oxydation en phase liquide du toluène (procédé Lummus).

Les deux dernières voies constituent des variantes des procédés Hooker-Raschig et Dow, déjà industrialisés.

Enfin, le phénol commercial provient pour une faible part de la distillation des **goudrons de houille** (de l'ordre de 2 % de la production mondiale) ou encore de la transformation des crésols (procédé Dynaphen de M.R.I., par exemple).

I.1. LA SYNTHESE DU PHENOL PAR SULFONATION DU BENZENE

Ce procédé, commercialisé entre 1914 et 1918, est actuellement la plus ancienne technique de fabrication du phénol encore utilisée à l'échelle industrielle (une unité aux Etats-Unis). L'intérêt qu'on lui a porté réside pour une large part dans la qualité du phénol obtenu, dont la pureté, difficilement accessible par les nouveaux procédés jusqu'à une date récente, était de ce fait très recherchée pour la synthèse des matières colorantes.

Il met en œuvre les réactions suivantes :

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

$$2\,C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \rightarrow 2\,C_6H_5SO_3Na + H_2O + SO_2$$

$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

$$2\,C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

Les différentes étapes sont les suivantes :

– La **sulfonation** du benzène par de l'oléum vers **150° C** dans un réacteur en fonte. Pour maintenir la concentration en acide, l'eau est retirée en permanence sous la forme d'un azéotrope avec le benzène ajouté en excès.

– La **transformation** de l'acide benzène sulfonique obtenu en son **sel de sodium** à l'aide de sulfite de sodium. Il se forme de l'anhydride sulfureux qui est utilisé dans l'acidification ultérieure du phénate de sodium ; l'acide sulfurique en excès est neutralisé et le sulfate de sodium formé est éliminé par filtration.

– La **fusion alcaline** du benzène sulfonate de sodium. On opère à **300° C** avec de la soude à 40 % poids dans un réacteur en fonte et on obtient le phénate de sodium. La teneur en eau est maintenue telle que le sulfite de sodium précipite et puisse être séparé par centrifugation.

– Le **traitement** du phénate de sodium par l'**anhydride sulfureux,** issu de la neutralisation de l'acide benzène sulfonique, afin de libérer le phénol. Par décantation, on obtient une phase organique supérieure contenant l'essentiel du phénol formé et une phase aqueuse avec le sulfite et le reste du phénol, qui est utilisée directement à la neutralisation de l'acide benzène sulfonique.

– La **purification** du phénol par distillation fractionnée dans trois colonnes successives.

Le rendement global varie de 85 à 92 % molaire par rapport au benzène.

Cette technique a l'avantage de ne nécessiter que des investissements modérés et de donner un produit très pur. Par contre, on ne peut opérer en continu et les consommations d'énergie et de produits chimiques ainsi que les frais de personnel sont élevés ; en outre, on doit écouler le sulfite de sodium produit en excès, dont un des principaux débouchés se trouve dans l'industrie de la pâte à papier.

Les techniques de purification poussée du phénol, qui ont fait récemment de nouveaux progrès, ont contribué à la disparition quasi totale des installations industrielles pratiquant la sulfonation du benzène.

I.2. LE PROCEDE DOW DE SYNTHESE DU PHENOL PAR CHLORATION DU BENZENE

Commercialisé pour la première fois vers 1920, il est encore pratiqué au stade industriel dans quelques unités, en Inde notamment. Il fait appel aux principales réactions suivantes :

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_5Cl + 2\,NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

$$C_6H_5ONa + C_6H_5Cl \rightarrow C_6H_5OC_6H_5 + NaCl$$

qui correspondent aux opérations chimiques suivantes :

— **Chloration du benzène** catalysée en **phase liquide** par le **chlorure ferrique ;** on obtient des mélanges dont la composition varie dans les proportions suivantes : chlorobenzène : 30–50 %, polychlorobenzènes : 3–12 %, benzène non transformé : 30–50 %. La température est maintenue à 35° C. Les produits sont lavés et neutralisés par une solution diluée de soude.

— **Purification du chlorobenzène** par distillation fractionnée.

— **Hydrolyse du chlorobenzène** par la soude donnant le phénate de sodium et le chlorure de sodium. La réaction a lieu sous **25 à 30.10^6 Pa abs. ;** on utilise 2 à 2,5 moles de soude par mole de chlorobenzène. Au cours de cette étape, il se produit de l'éther phénylique dont une partie est recyclée.

— **Libération du phénol** par action de l'acide chlorhydrique sur le phénate de sodium.

— **Purification du phénol** par distillation fractionnée.

Le rendement global en phénol est de 75 à 80 % molaire par rapport au benzène.

Les principaux sous-produits formés (paradichlorobenzène, éther phénylique, etc.) sont facilement séparables et éventuellement valorisables.

Cette technique est grande consommatrice de chlore, dont le prix est élevé (de l'ordre de 1 t/t de phénol) ; elle présente en outre l'inconvénient d'entraîner une corrosion de l'installation et par conséquent une forte dépense d'entretien, ou d'obliger à l'utilisation de matériaux résistants très onéreux.

I.3. LA SYNTHESE DU PHENOL PAR OXYCHLORATION DU BENZENE

Cette opération a tout d'abord été pratiquée en phase vapeur selon la technique **Hooker-Raschig**, dans diverses installations industrielles, dont il en existe encore un nombre limité en activité, notamment en Amérique du Sud. **Gulf** a proposé depuis une variante en phase liquide, susceptible d'éviter certaines contraintes technologiques et d'améliorer les performances atteintes à température plus élevée.

I.3.1. Le procédé Hooker-Raschig

Les étapes principales sont :

– L'action à température élevée **(230–270° C)** sur le benzène d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'air en présence d'un catalyseur d'oxychloration, **chlorures de cuivre et de fer** sur support inerte. La conversion par passe est limitée à 10 ou 15 %, afin d'éviter la formation trop importante de polychlorobenzènes (10 à 12 % molaire) ; cette conversion par rapport à l'acide chlorhydrique atteint 98 % ; compte tenu de l'exothermicité de la réaction, le catalyseur est réparti en plusieurs lits entre lesquels des injections de benzène à température plus basse que celles des effluents permettent de contrôler le niveau thermique global.

– La **purification du monochlorobenzène** par distillation. Dans sa version initiale, cette opération comporte tout d'abord la condensation partielle des produits de l'oxychloration, puis leur introduction dans une colonne à briquetage interne, avec séparation en tête de l'azéotrope eau-benzène recyclé, après décantation, au réacteur ; le mélange 1/1 de benzène et chlorobenzènes, obtenu en fond, est alors neutralisé à la soude, lavé à l'eau, distillé dans deux colonnes pour séparer dichlorobenzènes, monochlorobenzène et benzène.

– L'**hydrolyse** vers **450–500° C** du monochlorobenzène par de la vapeur d'eau ajoutée à raison de 1/1 en poids, en présence d'un catalyseur à base de **phosphate tricalcique ou de silicagel,** susceptible d'être périodiquement régénéré pour diminuer les dépôts de carbone. Le gaz chlorhydrique coproduit est recyclé après absorption, extraction et reconcentration éventuellement dans des évaporateurs. La conversion par passe est de l'ordre de 10 à 15 % ; le rendement de l'hydrolyse atteint 85 à 95 % molaire.

– La **purification du phénol** par extraction au solvant (eau et benzène) et distillation.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$C_6H_6 + HCl + 1/2\ O_2\ (air) \rightarrow C_6H_5Cl + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -220\ kJ/mol$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl \qquad \Delta H^o_{298} = +12\ kJ/mol$$

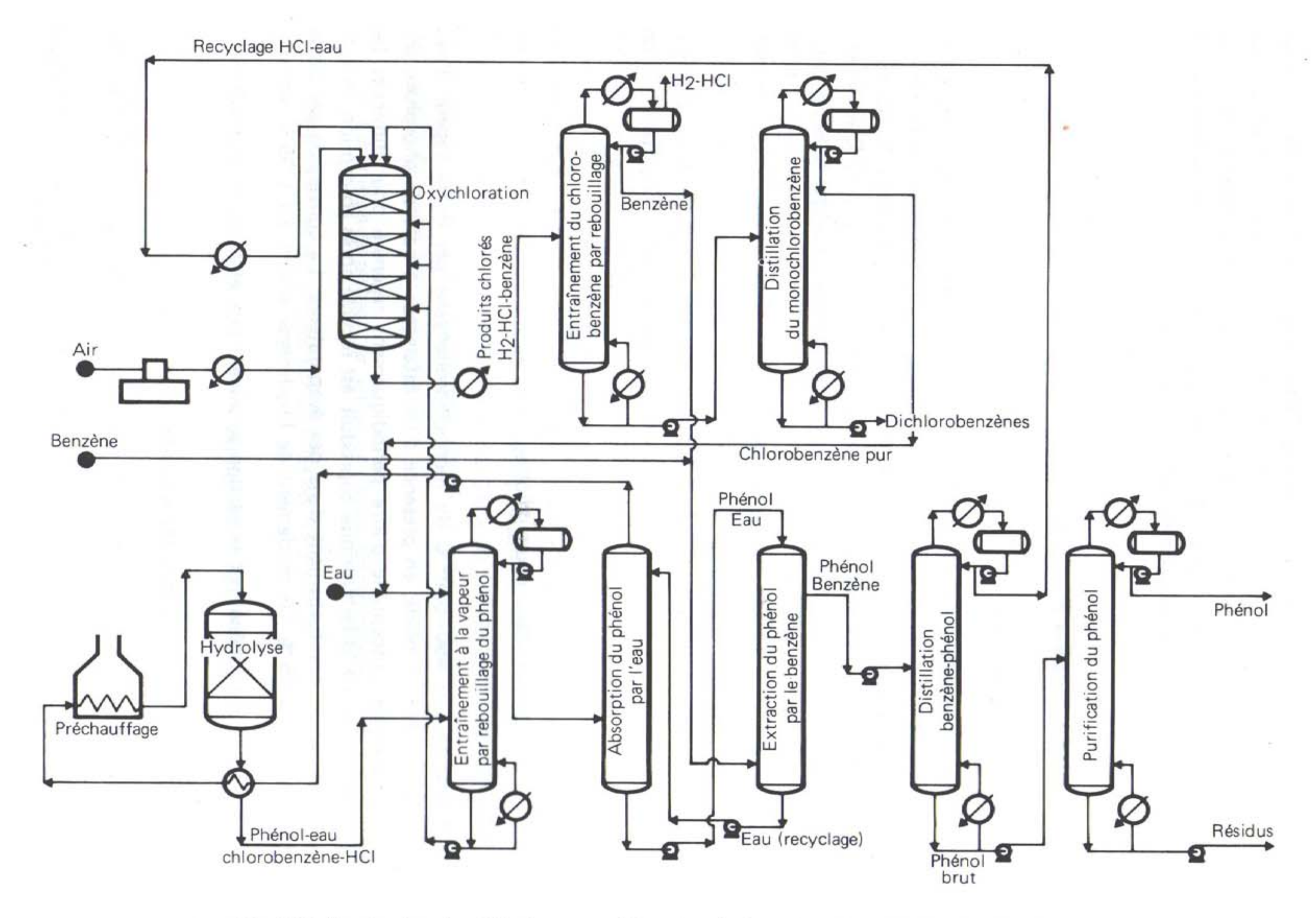


Fig. X.1. Production de phénol par oxychloration du benzène. Procédé Hooker-Raschig.

La formation de dichlorobenzènes lors de la réaction d'oxychloration et celle de polyphénols au cours de l'hydrolyse diminuent le rendement global.

Des améliorations par rapport au schéma initial du procédé ont porté sur les points suivants (Fig. X.1) :

– La manipulation de l'acide chlorhydrique sous toutes ses formes. Au-dessus de 130° C, l'acier n'est pratiquement pas corrodé par HCl en présence ou non d'eau ; au-dessous, le matériau employé est du «karbate», coke de pétrole imprégné de résines synthétiques.

– L'élimination des calories. Le catalyseur d'oxychloration est concentré en une seule calandre ; les vapeurs des réactifs sont refroidies au cours de leur cheminement dans le réacteur par des injections, en quantité calculée, de ces mêmes vapeurs préalablement refroidies.

– La séparation et le recyclage du benzène. Le recours à des condenseurs à contact direct facilite et simplifie la procédure de recirculation du benzène non transformé à la section réaction. En particulier, par un agencement approprié des diverses colonnes de séparation, on peut, avant de le renvoyer au réacteur d'oxychloration, tirer parti des divers effluents qui le contiennent (appoint, azéotrope avec l'eau, mélange avec le monochlorobenzène) pour faciliter la récupération du phénol produit par la suite.

– La mise au point d'un catalyseur d'hydrolyse qui permet la transformation en phénol des dichlorobenzènes soit directement, soit par l'intermédiaire des chlorophénols ; cependant, l'activité de ce type de catalyseur est diminuée par des dépôts de matières carbonées ; une régénération à la vapeur d'eau est périodiquement nécessaire, ce qui entraîne l'emploi d'une double série d'hydrolyseurs. L'utilisation d'un tel système catalytique évite la purification du chlorobenzène entre les étapes d'oxychloration et d'hydrolyse.

La pureté du phénol obtenu atteint 97 % poids ; le rendement de l'opération est relativement limité (80 à 90 % molaire). Ce procédé a l'avantage sur la chloration directe d'utiliser l'acide chlorhydrique au lieu du chlore. Par contre, les investissements sont élevés ainsi que la consommation d'énergie ; les frais d'entretien, dus à la manipulation de substances acides corrosives, influent directement sur l'économie de cette technique.

I.3.2. Le procédé Gulf

– L'**oxychloration** du benzène par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique a lieu dans ce cas en **phase liquide**, dans un réacteur agité, vers **135° C**, sous **1,0 à 1,2.10^{6} Pa abs.**, en présence d'**oxygène** et d'**acide nitrique.** La conversion par passe du benzène est supérieure à 80 % et la sélectivité en monochlorobenzène dépasse 90 % molaire. L'effluent du réacteur conduit par décantation à deux phases : l'une organique, constituée du benzène et de ses dérivés chlorés, est neutralisée à la soude puis fractionnée ; l'autre, aqueuse, est concentrée par évaporation pour récupérer l'acide chlorhydrique contenu et le recycler.

– L'**hydrolyse** est réalisée en **phase vapeur, à pression atmosphérique,** vers **550° C,** avec un rapport molaire vapeur d'eau/chlorobenzènes d'environ 3/1. Elle est pratiquée directement sur la fraction des dérivés chlorés du benzène issue de l'étape d'oxychloration, préalablement vaporisée par passage dans un four, en présence d'un catalyseur en lit fixe à base de **phosphate de lanthane** promu au cuivre, qui autorise des conversions par passe proches de 40 % et une sélectivité en phénol supérieure à 90 % molaire. L'effluent du réacteur conduit également par condensation et décantation à la formation de deux phases : l'une, organique, contient le phénol et les chlorobenzènes non transformés, l'autre, aqueuse, est principalement constituée d'acide chlorhydrique. Elles sont traitées séparément pour isoler les divers constituants, les purifier ou les concentrer et les recycler éventuellement.

Malgré de meilleures performances qu'en phase vapeur, l'oxychloration type Gulf reste tributaire de l'emploi de réactifs très corrosifs, dont la mise en œuvre se traduit par des dépenses d'investissements élevées.

I.4. LA VOIE AU CUMENE

Elle repose sur les travaux de Hock et Lang (1944) relatifs au clivage de l'hydroperoxyde de cumyle en phénol et acétone. Ce n'est cependant qu'en 1952, après certaines difficultés de mise au point, que la première unité industrielle réalisée par **Hercules-Power** assura une production régulière de phénol.

Malgré l'apparition sur le marché de nouvelles techniques, qui ont semblé un moment menacer le quasi-monopole de la voie au cumène, les industriels continuent de lui manifester une grande confiance.

Elle met en œuvre deux types de procédés :

– *L'alkylation du benzène par le propylène en cumène :*

$$C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH(CH_3)_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -112 \text{ kJ/mol}$$

– *La transformation du cumène en phénol et acétone qui comporte elle-même deux étapes principales :*

. L'oxydation du cumène en hydroperoxyde :

$$C_6H_5-CH(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5-COOH(CH_3)_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -116 \text{ kJ/mol}$$

. Le clivage de l'hydroperoxyde :

$$C_6H_5-COOH(CH_3)_2 \rightarrow C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -253 \text{ kJ/mol}$$

Il faut y ajouter une troisième étape de purification avancée, à cause de l'évolution des exigences des utilisateurs qui réclament un phénol de plus en plus pur.

Les principaux détenteurs de procédés sont : **Allied Chemical, B.P. (Distillers), Chevron-Power Gas, Hercules, Rhône-Poulenc, S.I.R., U.O.P.** (procédé Cumox), etc.

I.4.1. L'alkylation du benzène par le propylène en isopropylbenzène (cumène) (Fig. X.2)

I.4.1.1. Le principe

Les diverses techniques industrielles possibles pour réaliser cette alkylation sont, dans leur principe, analogues à celles qui sont utilisées dans la synthèse de l'éthylbenzène (voir chapitre VI, paragraphe IV.1).

Elles font intervenir plusieurs types de catalyseurs :

– Le chlorure d'aluminium, employé à une température de 10 à 95° C.

– L'acide phosphorique promu ou non, déposé sur un support solide (acide phosphorique solide).

– Les bentonites, activées par un acide permettant d'effectuer la réaction entre 70 et 105° C.

– Une silice-alumine, introduite sous une forme analogue à celle du catalyseur de craquage, à une température de l'ordre de 200° C.

I.4.1.2. La mise en œuvre industrielle

Sur le plan des réalisations industrielles, seul l'**acide phosphorique** est actuellement utilisé pour la synthèse du cumène.

Dans les réacteurs de ces unités, les réactifs peuvent circuler soit en «down flow», méthode adoptée dans les installations plus anciennes, soit en «up flow» dans les versions plus récentes. Dans le premier cas, le schéma de fonctionnement est le suivant : la charge de propylène à 92 % poids (qualité chimie ou ex raffinerie), additionnée d'un recyclage de propane de façon à obtenir un rapport molaire de 1/1 à l'entrée du réacteur, est mélangée au benzène d'appoint et à celui du recyclage. On maintient à un niveau élevé, environ 8 à 10/1, le rapport molaire benzène/propylène de l'alimentation, de façon à limiter le plus possible la formation des polyalkylbenzènes et des polymères.

Cette charge préchauffée est introduite au sommet d'un réacteur à lits catalytiques superposés, formés d'acide phosphorique déposé sur Kieselguhr, éventuellement promu

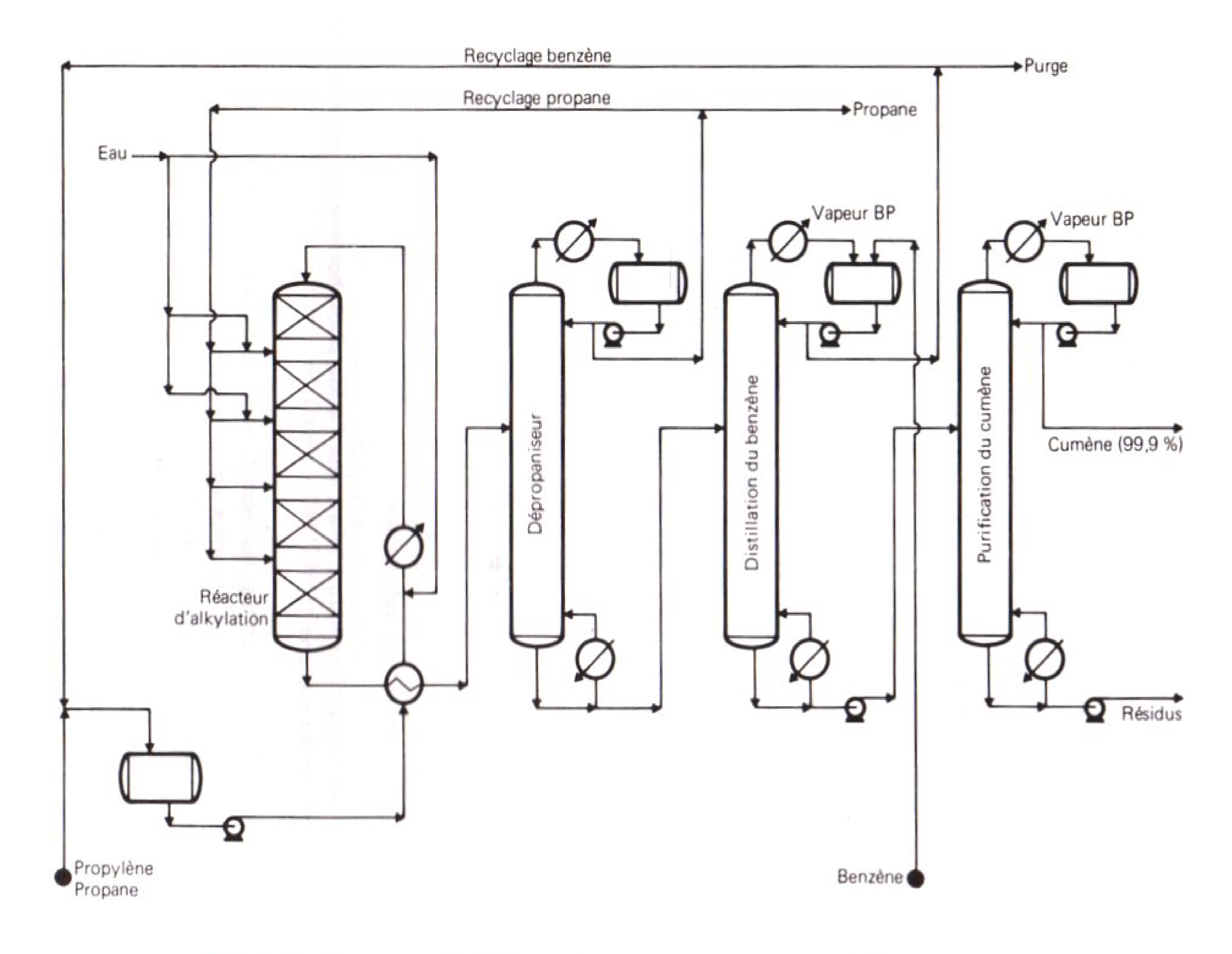


Fig. X.2. Production de cumène. Alkylation du benzène par le propylène. Procédé U.O.P.

par du trifluorure de bore **(U.O.P.)**, à une température voisine de **190 à 200° C** et sous une pression d'environ **3,5 à 4,0.10^{6} Pa abs.** La V.V.H. par rapport au benzène avoisine 1,5.

On injecte du propane, additionné d'une quantité calculée d'eau (environ 300 ppm par rapport à l'alimentation du réacteur), entre les couches de catalyseur afin d'éliminer les calories dégagées par la réaction, de mieux contrôler l'accroissement de la température qui, pour chacun des lits, ne doit pas excéder 30 à 50° C, et de maintenir le système catalytique dans un état d'hydratation convenable ; on augmente ainsi ses performances.

Par ailleurs, il reste d'autant plus actif qu'il est mieux irrigué par les réactifs. Ceci est obtenu par le maintien en phase liquide d'une certaine fraction de ces réactifs, en ajustant les conditions de température et de pression à la sortie du réacteur. La circulation «up flow» facilite en principe ce mouillage et permet d'accroître la durée de vie du catalyseur.

Après filtration des effluents du réacteur, le propane est extrait dans un dépropaniseur et partiellement recyclé. Le benzène en excès ainsi que le cumène, que l'on obtient à un degré de pureté de 99,9 % poids, sont récupérés par distillation dans des colonnes comportant chacune de l'ordre de 30 plateaux réels ; le cumène contient environ 1 200 ppm d'impuretés, constituées en général de 0,02 % poids d'éthylbenzène, 0,05 % de n-propylbenzène, 0,05 % de butylbenzène. Le rendement atteint 96–97 % molaire par rapport au benzène, 91–92 % par rapport au propylène.

La section de fractionnement de l'unité est en acier ordinaire. Seuls, dans certains cas, une partie du réacteur et divers appareils peuvent être en acier inoxydable.

La condensation du benzène et du cumène s'effectue avec production de vapeur basse pression ; le benzène d'appoint peut être introduit soit au niveau du dépropaniseur, soit en tête de la colonne de récupération, afin de mieux contrôler la teneur en eau des effluents de recyclage. Une purge, destinée à éliminer les constituants non aromatiques et éviter leur accumulation dans la boucle de recirculation du benzène, est parfois ménagée.

I.4.1.3. Variante

Dans ce type de procédé, il n'est pas prévu de réacteur séparé de transalkylation des polyalkylbenzènes formés, comme c'est le cas dans la synthèse de l'éthylbenzène. On a préféré, jusqu'à présent, limiter leur formation en employant un grand excès de benzène.

La société japonaise **Showa Denka** a proposé, depuis quelques années déjà, un catalyseur capable de réaliser la transalkylation du diisopropylbenzène et du benzène en deux molécules de cumène. Les conditions opératoires sont alors les suivantes : température = **180–250° C**, rapport molaire benzène/diisopropylbenzène compris entre 5 et 10, V.V.H. entre 1 et 2, pression voisine de **2,0.10^{6} Pa abs.** ; la conversion par passe du diisopropylbenzène est de 53 %, le rendement en cumène de 93 % molaire. Ce procédé accroît ainsi le rendement global de l'alkylation et diminue l'excès de benzène nécessaire.

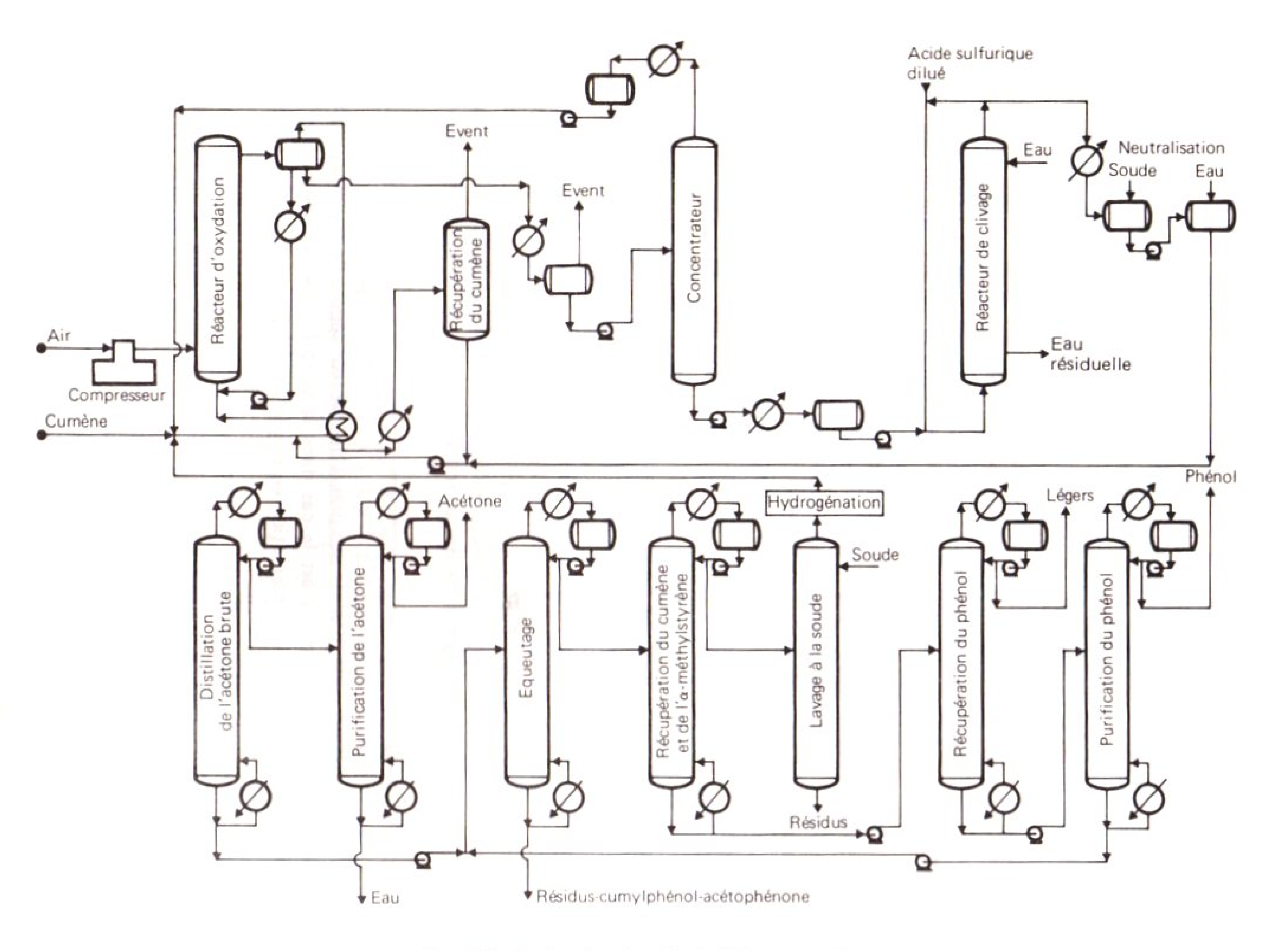


Fig. X.3. **Production de phénol. Voie au cumène.**

I.4.2. La transformation du cumène en phénol et acétone

I.4.2.1. L'oxydation du cumène en hydroperoxyde (Fig. X.3)

a) Le principe

Compte tenu des risques et des difficultés inhérents à la fabrication de l'hydroperoxyde de cumyle, il est indispensable de prendre un certain nombre de précautions d'ordre technologique. De ce point de vue, il existe industriellement deux options : la plus ancienne consiste à opérer en **émulsion,** la plus récente en **phase homogène.**

Dans le **premier cas,** le cumène est dispersé dans un milieu rendu alcalin (pH = 8,5 à 10,5) par du **carbonate de sodium** et **émulsionné** par un composé tel que le stéarate, le ricinoléate ou encore le laurylsulfate de sodium ; cette dispersion s'effectue alors en phase liquide à une température variant de **80 à 120° C,** avec un rapport molaire eau/cumène compris entre 2 et 5/1, en présence d'**oxygène** (pression voisine de **$0,1.10^6$ Pa abs.**) ou d'**air** (pression de l'ordre de **0,5 à $0,7.10^6$ Pa abs.**), dépourvue de gaz carbonique et pouvant être enrichie en oxygène.

Dans le **second cas,** l'homogénéité du milieu réactionnel est obtenue par l'addition d'une **solution concentrée de soude** ; on peut alors opérer à température légèrement plus élevée : **115 à 130° C,** dans des conditions par ailleurs sensiblement identiques.

La transformation se déroule selon un mécanisme radicalaire en chaîne qui obéit à l'équation cinétique générale suivante :

$$\frac{d\,(O_2)}{dt} = \sqrt{\frac{2k_i}{k_t}}\; k_p\, [ROOH]^{0,5}\, [RH]$$

dans laquelle k_i, k_p et k_t représentent les constantes de vitesse des réactions d'amorçage, de propagation et de rupture.

Autocatalytique, ce processus se caractérise par une période d'induction assez longue, dont on peut réduire la durée en amorçant la transformation par l'introduction de faibles quantités (0,05 à 0,5 % poids par rapport à la charge) d'**hydroperoxyde de cumyle** ou de son sel de sodium. D'autres promoteurs ou catalyseurs d'oxydation sont parfois introduits ; il s'agit notamment de sels solubles de métaux lourds (Mn, Co, Cu) ou encore de dérivés alcalins ou alcalino-terreux du plomb, du bismuth, de l'étain, de l'antimoine.

La charge de cumène doit être exempte de rupteurs de chaîne de propagation de l'oxydation, en particulier de composés soufrés, de styrène, d'aniline et de phénol. Comme la vitesse de réaction est extrêmement sensible à ces impuretés, on apporte un soin particulier à les éliminer ; le phénol peut être retiré par un traitement à la soude ; son effet est cependant moins néfaste qu'il n'y paraît, parce qu'il inhibe encore plus les

réactions secondaires, conduisant par exemple à l'acétophénone ou au phényl-2 propanol-2, que la réaction principale d'hydroperoxydation, et parce qu'en faibles teneurs (10 à 1 000 ppm) et associé au sel de sodium de l'hydroperoxyde de cumyle, son influence devient bénéfique sur le rendement final de l'opération.

Parmi les autres sous-produits, on trouve des acides légers (acides formique et acétique) qui sont des promoteurs de la décomposition de l'hydroperoxyde. Ils sont pour partie neutralisés grâce à la basicité du milieu réactionnel et, pour une autre part, entraînés en phase gazeuse par vaporisation partielle des réactifs, due à l'exothermicité de la transformation.

Dans l'effluent, on peut atteindre des concentrations en hydroperoxyde de cumyle de 35 à 50 % poids ; mais sa vitesse de décomposition en acétophénone et phényl-2 propanol-2 devient alors importante ; aussi préfère-t-on limiter la conversion par passe à 20–25 % pour que sa sélectivité reste supérieure à 90–92 % molaire et atteigne même dans les procédés actuels 95 à 97 % molaire.

b) La mise en œuvre industrielle

Industriellement, on réalise la transformation dans plusieurs séries de réacteurs étagés, fonctionnant à température décroissante et assurant des conversions unitaires également en diminution progressive. Ils se présentent sous la forme de grandes colonnes vides en acier inoxydable dans lesquelles l'air insufflé, à l'aide d'un compresseur, assure une agitation vigoureuse. Le temps de séjour dans chacun d'entre eux est de 1 à 2 h.

L'élimination des calories dégagées par l'oxydation peut s'obtenir en conjuguant ou non les diverses solutions technologiques suivantes : circulation externe du milieu réactionnel dans un dispositif avec pompe et échange thermique, recours à un fluide refroidissant en mouvement dans la double enveloppe constituant la paroi du réacteur ou encore, dans des serpentins disposés à l'intérieur, vaporisation partielle des réactifs avec recondensation ultérieure, emploi d'échangeurs d'appoint entre les divers étages de réaction, etc.

Ces équipements peuvent être complétés, en amont par le lavage à l'aide du cumène de charge de divers effluents liquides de récupération (traitement des gaz, séparation des solides), et en aval par l'épuration des effluents gazeux, par refroidissement et condensation, et l'élimination du carbonate de sodium et du catalyseur dans des séparateurs, par lavage à l'eau notamment.

L'hydroperoxyde en solution dans le cumène est alors concentré par évaporation sous vide (7 kPa) dans un dispositif à deux étages, à film tombant par exemple, ou par entraînement à la vapeur. Le cumène non transformé, récupéré en tête, est recyclé. Le soutirage obtenu contient de 75 à 85 % poids d'hydroperoxyde de cumyle, 3 à 6 % d'acétophénone et de phényl-2 propanol-2, 8 à 17 % de cumène, de l'α-méthylstyrène et diverses autres impuretés (hydroxyacétone par exemple).

I.4.2.2. Le clivage de l'hydroperoxyde de cumyle

L'hydroperoxyde est un constituant relativement stable, puisque à 100° C la période d'induction de sa décomposition autocatalytique atteint huit heures. Comme elle conduit cependant à de nombreux constituants indésirables (alcools et cétones aromatiques), elle doit se dérouler dans les conditions particulières suivantes :

– Pour obtenir une bonne sélectivité en phénol (94 à 95 % molaire), le clivage doit être effectué catalytiquement. On peut utiliser pour ce faire des acides forts, tels que les acides sulfoniques, les résines échangeuses d'ions, etc., qui présentent l'avantage de ne pas nécessiter de neutralisation ultérieure, mais ont l'inconvénient d'offrir des vitesses de transformation trop lentes. On lui préfère l'acide sulfurique concentré (98 % poids) employé en faible concentration (0,2 à 1 % poids), afin de ne pas introduire d'eau qui ralentit la décomposition et l'empêche d'être complète, et limiter de nouvelles réactions secondaires donnant, à partir de l'acétone produite, des composés tels que l'oxyde de mésityle, l'hydroxyacétone, le diacétone alcool, l'isophorone, etc.

– Pour éviter la décomposition thermique de l'hydroperoxyde de cumyle qui conduit surtout à l'acétophénone, la dissociation a lieu à une température relativement basse **(70 à 80° C)**, sous faible pression **($0{,}1$ à $0{,}2.10^6$ Pa abs.)**, dans un réacteur agité, convenablement refroidi pour éliminer efficacement les calories produites par cette décomposition ; on y parvient soit en laissant se vaporiser une partie des produits de la réaction (acétone notamment) que l'on recondense ensuite et recycle, soit au moyen d'une circulation externe du milieu réactionnel avec pompage et échange thermique.

– Pour minimiser les risques d'initiation de réactions en chaîne parasites et d'explosions, il faut qu'en sortie de réacteur l'hydroperoxyde soit totalement converti ; cette contrainte est satisfaite en maintenant un temps de séjour de l'ordre de 20 à 30 min. Par ailleurs, on évite les points chauds et l'accumulation d'hydroperoxyde au sein même du réacteur de clivage en homogénéisant le milieu par dilution au moyen d'un des produits principaux de la transformation : **acétone (option Hercules) ou phénol (option Rhône-Poulenc).**

– Pour limiter enfin les phénomènes de corrosion acide et l'emploi d'aciers fortement alliés, il est nécessaire de neutraliser les effluents dès leur sortie du réacteur. L'addition, sous forme de solutions aqueuses ou directement de solides, de soude, carbonate de sodium, chaux, etc., présente divers inconvénients (précipités gélatineux ou colloïdaux difficiles à séparer, manutention de solides, vitesses de réactions trop lentes, etc.). On leur préfère le phénate de sodium aqueux, dont l'action en quantités stœchiométriques est rapide et qui donne du sulfate de sodium en solution, facile à éliminer. Ce phénate est d'ailleurs obtenu dans l'unité même à partir du phénol produit.

I.4.2.3. La purification du phénol

Divers schémas de purification sont possibles. Généralement (version **Unisir** par exemple), on sépare tout d'abord l'acétone brut en tête d'une première colonne à distiller

(≃ 55 plateaux réels), puis par étêtage (20 plateaux) des légers (acétaldéhyde notamment) et équeutage (50 plateaux) des lourds (cumylphénol, acétophénone, résidus polymériques, faibles quantités d'eau, de cumène et d'α-méthylstyrène) on obtient l'acétone aux spécifications commerciales. Le soutirage de la première distillation est lui-même repris dans une série de colonnes dans lesquelles on sépare successivement les produits lourds (20 plateaux), puis les hydrocarbures (plus de 100 plateaux) (cumène non transformé et α-méthylstyrène), et enfin le phénol qui est soumis à une purification finale (60 plateaux). Etant donné la proximité des points d'ébullition, on préfère ne pas isoler l'α-méthylstyrène des autres constituants de la coupe hydrocarbonée, mais effectuer une **hydrogénation sélective** globale en **phase liquide,** vers **90–95° C,** en présence d'un catalyseur supporté à base de **nickel** ; cette opération génère des quantités supplémentaires de cumène que l'on recycle à l'oxydation ; exothermique, elle nécessite une répartition du système catalytique en plusieurs lits entre lesquels on injecte du cumène froid pour contrôler l'élévation de température.

Une variante (schéma **B.P.**) consiste à séparer tout d'abord du phénol brut de l'ensemble acétone-hydrocarbures, que l'on traite ensuite séparément. Le phénol ainsi produit a une pureté d'environ 99,8 % poids ; les 2 000 ppm d'impuretés cétoniques qu'il contient le rendent le plus souvent impropre à une utilisation en sulfonation, chloration et condensation avec l'acétone (bisphénol), au fur et à mesure que s'accroissent les exigences de qualité des produits commerciaux.

C'est pourquoi on a, au cours de ces dernières années, développé divers procédés de purification complémentaire qui mettent en œuvre la distillation, la cristallisation, l'extraction au solvant, etc. Ils peuvent opérer soit sur du phénol déjà purifié (à 99,8 %), soit directement sur le produit brut (à 92 % poids par exemple) pour donner un effluent dont la pureté atteint 99,99 %. Dans cette seconde éventualité, le schéma général de l'unité peut être réaménagé en vue d'y intégrer la production de phénate de sodium nécessaire à la neutralisation. La séparation par distillation des hydrocarbures et la purification finale du phénol sont alors agencées pour fournir un produit répondant aux spécifications recherchées, moyennant des pertes importantes de phénol en tête de la première colonne et en fond de la seconde. Alors que le soutirage est recyclé à la séparation des lourds, le distillat hydrocarboné est traité par une solution de soude à 10 % poids ; on extrait ainsi le phénol sous forme de phénate de sodium, soluble dans la phase aqueuse obtenue ensuite par décantation. Une fraction de cet effluent est dirigée sur la neutralisation ; l'excès est traité à l'acide sulfurique pour régénérer le phénol, envoyé alors à la séparation des lourds pour l'insérer dans le schéma de purification précédent. La phase organique subit pour sa part l'hydrogénation de l'α-méthylstyrène qu'elle contient.

La voie au cumène tire son avantage principal de la simplicité technique de l'opération, du rendement élevé en phénol par rapport au cumène (92 % mole) et de la maîtrise que possèdent les détenteurs de procédés dans la manipulation de l'hydroperoxyde de cumyle.

Cependant, la coproduction d'acétone peut dans certains cas constituer un handicap économique. Pour résoudre le problème de l'écoulement de ce produit, diverses solutions ont été proposées qui consistent notamment à obtenir un coproduit différent ou encore à développer les industries consommatrices d'acétone, telle la fabrication du méthacrylate de méthyle, etc. Dans la première éventualité, on peut signaler les démarches suivantes :

– Obtention simultanée de phénol et d'acétaldéhyde par clivage de l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, au départ de benzène et d'éthylène.

– Substitution à l'acétone de la méthyléthylcétone par clivage de l'hydroperoxyde de phényl-2 butane (sec butylbenzène), à partir de benzène et de n-butènes-1 et -2.

– Clivage de l'hydroperoxyde de cyclohexylbenzène en phénol et cyclohexanone, l'étape initiale étant l'hydroalkylation du benzène sur lui-même.

I.5. LA SYNTHESE DU PHENOL PAR OXYDATION DU TOLUENE

La production de phénol à partir de toluène comporte deux étapes principales :

– L'oxydation du toluène en acide benzoïque, selon une technique classique en phase liquide développée notamment par **Amoco, Dow et Snia Viscosa.**

– La transformation catalytique de l'acide benzoïque en phénol, qui peut se réaliser suivant deux voies :

. En **phase liquide,** technologie industrialisée par **Dow/D.S.M.**

. En **phase vapeur,** procédé proposé en particulier par **Lummus.**

I.5.1. L'oxydation du toluène en acide benzoïque

I.5.1.1. Le principe

La transformation a lieu en phase liquide selon un mécanisme radicalaire en chaîne, dont l'étape d'initiation repose sur la formation préalable de benzaldéhyde et celle de propagation sur la production d'acide perbenzoïque, soit :

$$C_6H_5-CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5-CHO + H_2O$$

$$C_6H_5-CHO + O_2 \rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-O-OH$$

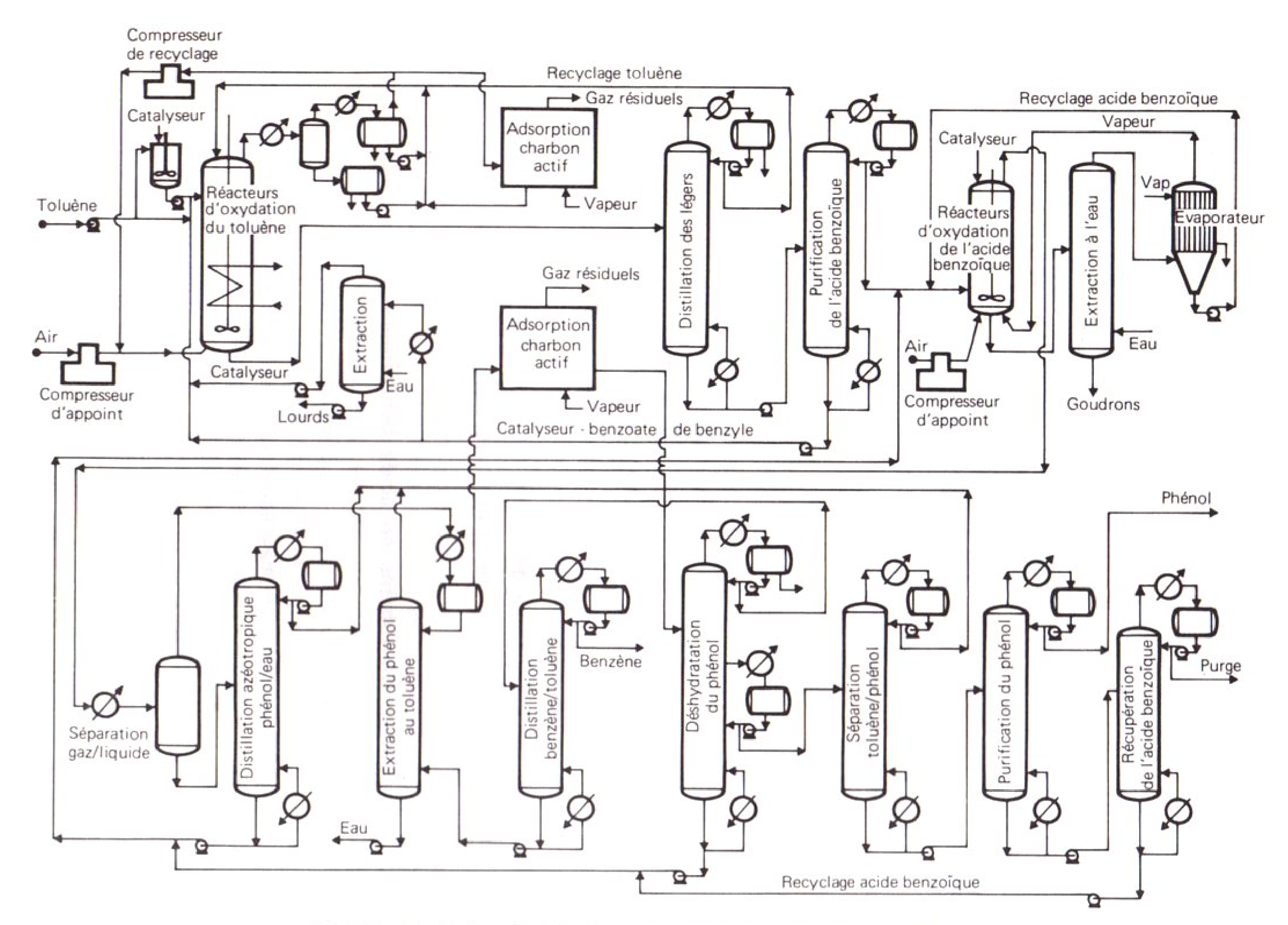


Fig. X.4. Production de phénol à partir de toluène. Procédé Dow/DSM.

$$C_6H_5 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OOH + C_6H_5 - CHO \rightarrow 2\,C_6H_5 - COOH$$

ou globalement :

$$C_6H_5 - CH_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow C_6H_5\,COOH + H_2O$$

Diverses réactions secondaires apparaissent également ; elles conduisent en particulier à l'alcool benzylique et au benzoate de benzyle, pouvant jouer le rôle d'intermédiaires, ou encore à divers sous-produits tels que le diphényle, les méthyldiphényles, le gaz carbonique, les acides formique, acétique, etc.

L'oxydation du benzaldéhyde est catalysée par certains ions métalliques, notamment ceux des **métaux de transition** (Co, Fe, Ni, Cr, Cu, V, etc.) introduits en général sous la forme de naphténates, benzoates, stéarates, etc., à raison de 500 à 1 000 ppm par rapport au toluène. Certains promoteurs, tels que les composés du brome, accroissent de 10 à 30 fois la vitesse de réaction obtenue avec les sels métalliques.

L'influence de la température est déterminante ; elle est en pratique comprise entre **140 et 180° C.** L'effet de la pression est beaucoup moins marqué ; elle doit être suffisante pour maintenir le milieu réactionnel en **phase liquide**, soit de **0,2 à 1.10^6 Pa abs.**, suivant que l'agent oxydant employé est l'**oxygène** ou l'**air.**

Afin d'atteindre un niveau de sélectivité suffisamment élevé (91 à 93 % molaire), la conversion par passe du toluène est limitée entre 20 et 40 %.

I.5.1.2. La réalisation industrielle (Fig. X.4)

En pratique, les unités industrielles opèrent en présence d'un excès d'air et d'un **sel de cobalt** soluble, à une température de l'ordre de **170° C,** sous **0,8 à $1,0.10^6$ Pa abs.** et avec un temps de séjour global de l'ordre de 2 h, dans des réacteurs disposés en série. Il s'agit d'équipements conçus pour obtenir une agitation efficace et permettre l'évacuation des calories dégagées par la réaction. Pour ce faire, on utilise soit des colonnes vides dans lesquelles l'air insufflé assure le brassage des réactifs et la vaporisation d'une fraction du milieu réactionnel (eau, toluène) permet de maintenir le niveau thermique, soit des réacteurs agités mécaniquement, avec double calandre, serpentins internes et également vaporisation partielle des réactifs et produits.

Les vapeurs ainsi entraînées par l'air résiduel sont refroidies et condensées pour une large part. Les traces de toluène qui subsistent dans les incondensables sont retenues sur du charbon actif, une partie des gaz d'évent restant peut-être éventuellement recyclée, après recompression, afin d'accroître la teneur en inertes du volant gazeux présent dans les réacteurs et limiter ainsi les risques d'explosion.

Par décantation, le condensat se sépare en deux phases :

– Une phase organique, constituée principalement de toluène et aussi d'alcool benzylique et de benzaldéhyde ; elle est recyclée vers la zone réactionnelle.

– Une phase aqueuse, renfermant surtout les acides formique et acétique ; elle est dirigée sur la section de traitement des eaux résiduaires de l'installation.

La récupération des calories libérées par la réaction conduit à la production de vapeur basse pression soit lors de la recondensation des effluents, soit directement par circulation d'eau de chaudière au niveau des réacteurs.

Le soutirage liquide provenant de l'étape d'oxydation est fractionné et purifié par distillation. Dans une première colonne (15 à 20 plateaux réels), il est tout d'abord débarrassé des constituants légers : toluène non transformé, benzaldéhyde, alcool benzylique, acides formique et acétique, eau, etc. ; par refroidissement et décantation, on obtient une phase organique et une phase aqueuse ; l'une est recyclée aux réacteurs alors que l'autre est envoyée au traitement des eaux résiduaires. L'acide benzoïque récupéré en fond est purifié à 99 % poids dans une seconde colonne ($\simeq$ 20 plateaux) opérant sous vide (185° C, 13 kPa en tête) ; le soutirage constitué de benzoate de benzyle, de sel de cobalt et de produits lourds est pour partie retourné à la section de réaction et pour une autre part purgé des dérivés organiques par extraction à l'eau du catalyseur qui, soluble, est alors recyclé.

Etant donné ses caractéristiques ($E_{1,013}$ = 249° C, F = 122° C, sublimation à 100° C), le stockage et la manutention de l'acide benzoïque réclament des précautions particulières (bac réchauffé, lignes tracées, etc.).

I.5.2. La conversion catalytique de l'acide benzoïque en phénol

I.5.2.1. Le principe

La transformation de l'acide benzoïque en phénol en présence de **benzoate cuivrique** a donné lieu à diverses interprétations. La plus répandue admet la formation, comme intermédiaire, de benzoate de phényle. Le schéma réactionnel général est dans ce cas le suivant :

$$2\,(C_6H_5-COO)_2\,Cu \rightarrow C_6H_5-O-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C_6H_5 + CO_2 + 2\,C_6H_5COO\,Cu$$

$$2\,C_6H_5COO\,Cu + 2\,C_6H_5COOH + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,(C_6H_5COO)_2\,Cu + H_2O$$

$$C_6H_5-O-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-C_6H_5 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5OH + C_6H_5COOH$$

Le benzoate cuivrique se décarboxyle thermiquement avec production de benzoate cuivreux et de benzoate de phényle ; il est régénéré par action de l'oxygène et de l'acide benzoïque. Le phénol s'obtient par hydrolyse à la vapeur du benzoate de phényle.

Globalement, il se produit la réaction exothermique d'oxydation suivante :

$$C_6H_5COOH + 1/2\,O_2 \rightarrow C_6H_5OH + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -185 \text{ kJ/mol}$$

Dans ce mécanisme, le cuivre tient lieu d'agent catalytique oxydoréducteur. Divers promoteurs lui sont associés pour catalyser l'hydrolyse, notamment le benzoate de magnésium ou encore des sels de différents métaux (Li, Na, K, Ba, Co, etc.).

Les principales réactions secondaires sont la décarboxylation de l'acide benzoïque en benzène, ou même sa dégradation complète, la production d'éther diphénylique et de goudrons. Ces derniers, obtenus essentiellement aux dépens du phénol, apparaissent surtout en phase liquide ; ils ralentissent considérablement sa vitesse de formation et obligent à l'extraire du milieu réactionnel aussi rapidement que possible.

L'eau a, par contre, un effet bénéfique ; la sélectivité s'accroît sensiblement avec le rapport eau/acide benzoïque, dont la valeur optimale se situe aux environs de 1,2 à 1,5 en poids.

I.5.2.2. La mise en œuvre industrielle

Deux types de procédés ont été développés qui opèrent soit en phase liquide, soit en phase vapeur. Jusqu'à présent, seul le premier a abouti à des réalisations industrielles.

a) Le procédé Dow/D.S.M. en phase liquide (Fig. X.4)

La conversion de l'acide benzoïque se déroule dans ce cas à une température de l'ordre de **230 à 250° C**, sous une pression voisine de la pression atmosphérique **(0,2 à 1,0.10^6 Pa abs.)**, mais suffisante pour maintenir la charge et le système catalytique en phase liquide. Elle s'effectue en présence d'**ions cuivriques** (1 à 5 % poids par rapport à l'acide benzoïque) et de **magnésium** (5 000 à 15 000 ppm), introduits sous forme de sels solubles (benzoates), ainsi que d'**oxygène** ou d'**air** en excès (0,4 à 0,5 en poids par rapport à la charge, compté en oxygène) et de vapeur d'eau (1,2 en poids par rapport à la charge) dont les fonctions sont multiples :

– Permettre aux réactions d'oxydation et d'hydrolyse de se développer.

– Assurer une agitation efficace du milieu, qui peut également être réalisée mécaniquement.

– Favoriser l'entraînement par vaporisation du phénol, dès sa formation, ce qui a un double effet : limiter la production de goudrons en évitant ainsi une baisse de

productivité et éliminer les calories dégagées par la réaction en assurant un contrôle du niveau thermique.

Un soutirage latéral en phase liquide permet par ailleurs de maintenir à un niveau acceptable la concentration en goudrons du milieu réactionnel, en pratiquant une extraction à l'eau de l'acide benzoïque et des catalyseurs qu'il contient ; ces derniers sont recyclés après reconcentration et réchauffage par passage dans des évaporateurs en même temps que la vapeur d'eau générée dans cette opération.

Les effluents gazeux sortant du réacteur sont refroidis et partiellement condensés. La phase liquide ainsi obtenue, constituée principalement de phénol, d'eau, d'acide benzoïque non transformé et de benzoates, est alors fractionnée par distillation ; l'azéotrope eau-phénol ($E_{1,013}$ = 99,5° C, composition (% poids) eau = 90,8), récupéré en tête, est envoyé à une colonne de déshydratation et le soutirage recyclé au réacteur. Quant aux gaz résiduels (N_2, O_2, CO_2, eau, phénol, benzène, etc.), ils sont à nouveau refroidis, ce qui entraîne la condensation quasi complète de l'eau, du phénol et du benzène ; ce condensat subit une extraction au toluène : l'extrait aromatique est dirigé sur la colonne de déshydratation, alors que le raffinat aqueux est éliminé. Les composés organiques encore présents dans les incondensables sont absorbés par passage sur des lits de charbon actif.

Le déshydrateur est une colonne comportant environ 30 plateaux réels, dont le but est de séparer l'eau du phénol par distillation hétéroazéotropique en présence du benzène et du toluène de la charge et d'appoint. Les azéotropes benzène-eau ($E_{1,013}$ = 69° C, eau (% poids) = 8,8) et toluène-eau ($E_{1,013}$ = 84° C, (eau % poids) = 13,5) sortant en tête fournissent par refroidissement et condensation deux phases :

— Une fraction organique, qui sert en partie de reflux et pour une autre part est distillée, afin de purger le benzène et éviter ainsi son accumulation dans les recyclages de toluène, notamment au traitement des gaz phénolés provenant du réacteur.

— Une fraction aqueuse, qui est éliminée.

Un soutirage latéral, constitué surtout de phénol, mais comprenant également toluène, acide benzoïque, éther diphénylique, etc., est repris dans deux autres colonnes, l'une d'étêtage, séparant en tête le toluène qui est alors recyclé au déshydrateur, l'autre d'équeutage, qui permet d'obtenir en distillat le phénol aux spécifications requises, alors que le soutirage, riche en acide benzoïque, est débarrassé en tête de l'éther diphénylique qu'il contient par distillation azéotropique dans une colonne annexe.

Le fond du déshydrateur, constitué essentiellement d'acide benzoïque, est recyclé au réacteur avec l'acide récupéré sur le soutirage latéral.

Dans ce type de procédé, la conversion par passe est de l'ordre de 60 % et le rendement de l'opération atteint 85 à 90 % molaire.

b) Le procédé Lummus en phase vapeur

Il réalise la conversion de l'acide benzoïque, entre **250 et 300° C,** sur un lit fluidisé de catalyseur à base de **cuivre** et de **magnésium supportés,** les autres paramètres opératoires ayant sensiblement les mêmes valeurs qu'en phase liquide. La conversion par passe est plus faible (50 %), mais la sélectivité plus élevée (90 à 95 % molaire) du fait d'une moindre production de goudrons.

La fluidisation permet une meilleure évacuation des calories dégagées par la réaction, à l'aide de serpentins noyés dans la masse de catalyseur et dans lesquels une circulation de fluide caloporteur conduit à la production de vapeur haute pression. Elle nécessite par contre des équipements annexes : cyclones pour récupérer les particules solides entraînées, dispositifs d'injection et de distillation des réactifs, etc.

Le recours à la phase vapeur, pour sa part, rend possible une régénération en continu du catalyseur solide par combustion ménagée des dépôts de coke ; cette opération s'effectue dans un second réacteur, alimenté à partir du premier par transport pneumatique ou gravité, l'évacuation et le recyclage du système catalytique régénéré se faisant dans des conditions similaires. Le préchauffage et la vaporisation préalables des réactifs sont indispensables au déroulement de la transformation sous forme gazeuse.

Le rendement global de l'oxydation du toluène en phénol varie selon la technologie et les conditions opératoires de 75–80 % molaire en phase liquide à 80–85 % en phase vapeur. Son économie par rapport aux voies concurrentes, notamment celle au cumène qui est la plus répandue et dont les performances sont plus élevées, est fortement tributaire de l'écart de prix existant entre les matières premières employées (benzène et toluène).

I.6. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES D'OBTENTION DU PHENOL

I.6.1. L'oxydation du cyclohexane

Cette méthode, étudiée notamment par **D.S.M., I.C.I., I.F.P., Inventa, Zimmer,** etc., a conduit à la construction en Australie par **Scientific Design** d'une seule unité industrielle, dont l'existence a été relativement brève.

Elle utilise en fait comme matière première de départ le benzène ; elle comporte alors les trois étapes principales suivantes :

– L'**hydrogénation catalytique** du benzène en cyclohexane (voir chapitre XII, paragraphe I), le plus souvent en **phase liquide,** vers **200° C,** sous **4.10^6 Pa abs.,** en présence

d'un catalyseur à base de **nickel** ou de **platine**, très sensible à l'existence dans la charge de composés soufrés.

— **L'oxydation à l'air du cyclohexane** en mélange cyclohexanol-cyclohexanone (ΔH^{o}_{298} = − 295 kJ/mol), vers **145 à 175° C**, sous **0,8 à 1,0.10⁶ Pa abs.** environ. Cette opération s'effectue en phase **liquide** selon deux versions :

. En présence de **sel de cobalt** (naphténate ou octoate) soluble comme catalyseur et, dans ce cas, le mélange alcool-cétone obtenu est dans le rapport molaire 1/1.

. Avec addition d'**acide borique,** capable d'estérifier le cyclohexanol formé dans la réaction et ainsi de le soustraire à une oxydation ultérieure (option **Scientific Design**). Une fois isolés, les esters boriques sont facilement hydrolysables et l'acide récupéré recyclable ; mais pour empêcher cette transformation d'avoir lieu dans le réacteur même d'oxydation, il faut éliminer aussi complètement que possible l'eau qui se forme, ce qui est réalisé en tirant profit de l'azéotropie entre l'eau et le cyclohexane. Cette méthode, dérivée des travaux de Bashkirov, conduit à un mélange cyclohexanol-cyclohexanone dans un rapport molaire de 9 à 10/1.

Avec les sels de cobalt, la conversion par passe est de 4 à 6 % et le rendement de l'ordre de 80 % mole. L'emploi d'acide borique permet de porter ces valeurs respectivement à 10 et 90 %.

— La **déshydrogénation du mélange cyclohexanol-cyclohexanone** en phénol. L'alcool forme avec le phénol un azéotrope dont la teneur en ce dernier constituant est élevée (75 % mole par exemple, sous 12 kPa abs.) ; de ce fait, il est nécessaire, pour employer la distillation comme moyen de purification, que l'effluent du réacteur ait une concentration en phénol supérieure à celle de l'azéotrope. En pratique, la transformation a lieu en **phase vapeur** avec des catalyseurs à base de **platine** déposé sur alumine, entre **250 et 350° C.** La conversion est alors quasi complète et la sélectivité en phénol atteint 98 % mole. L'hydrogène sous-produit peut être utilisé à l'hydrogénation du benzène en cyclohexane.

I.6.2. L'acétoxylation du benzène

Cette voie, étudiée notamment par **Mitsubishi,** comporte deux étapes principales :

— **L'acétoxylation du benzène** par l'acide acétique en présence d'air et d'un catalyseur à base de **palladium,** selon le mécanisme réactionnel global suivant :

$$C_6H_6 + CH_3-COOH + 1/2\,O_2 \rightarrow C_6H_5-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$$

L'opération peut s'effectuer en **phase liquide,** vers **150° C,** avec du **nitrate de palladium** et une sélectivité de 72 % molaire, mais les phénomènes de corrosion sont importants.

Il semble préférable de réaliser la transformation en **phase vapeur** avec un catalyseur déposé sur alumine, promu par de l'or et des acétates alcalins, afin d'éviter la formation de diphényle ou l'obtention directe de phénol qui en définitive diminuent la sélectivité ; à **180–200° C**, sous **$0{,}5.10^6$ Pa abs.**, le rendement atteint alors 75 % molaire, avec une conversion par passe de l'ordre de 10 %.

– L'**hydrolyse de l'acétate de phényle** selon la réaction suivante :

$$C_6H_5-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5-OH + CH_3COOH$$

Elle se déroule vers **600° C**, à pression atmosphérique, avec une conversion par passe supérieure à 70 % et une sélectivité qui atteint 99 % mole.

I.6.3. Les procédés d'oxydation directe du benzène

De nombreuses tentatives ont été faites pour mettre en œuvre l'oxydation directe du benzène, activé de diverses manières, y compris par rayonnement par exemple.

Bien que des installations semi-industrielles expérimentales aient parfois été construites, notamment aux Etats-Unis, les sélectivités obtenues ont été dans la majorité des cas insuffisantes pour que l'on puisse imaginer, à court ou même moyen terme, l'exploitation à grande échelle de ce type de technologie.

I.6.4. Le traitement des goudrons de houille

Le phénol peut être obtenu à partir des goudrons de houille selon deux voies :

– Soit directement par séparation du produit contenu dans ce type de charge, à raison de 0,5 à 1,5 % poids.

– Soit indirectement par hydrodésalkylation des crésols, également présents à une teneur comparable à celle du phénol.

Dans le premier cas, le traitement des goudrons comprend tout d'abord la séparation des acides phénoliques et crésyliques, qui sont ensuite régénérés en présence d'un gaz riche en CO_2 et enfin isolés par distillation.

Dans le second cas, la conversion des crésols se fait en **phase vapeur**, vers **680° C**, dans des réacteurs tubulaires susceptibles d'assurer la production de vapeur haute pression à partir des calories dégagées par la réaction ($\Delta H^o_{298} \simeq -110$ kJ/mol). Comme sous-produits principaux, il se forme du toluène et du benzène provenant de la déshydroxylation des crésols et de l'hydrogénation du phénol.

Tableau X.2

Production de phénol. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Mode d'obtention du phénol	Sulfonation du benzène	Chloration du benzène	Oxychloration du benzène	Voie au cumène		Oxydation du toluène
				Alkylation	Oxydation	
Technologie type	–	Dow	Hooker-Raschig	U.O.P.	U.O.P.	Dow
Capacité de production (t/a)	50 000	50 000	50 000	70 000	50 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	190	350 (1)	190	50	170	230
Consommations par tonne de phénol :						
Matières premières :						
Propylène (t)	–	–	–	0,375	–	–
Benzène (t)	1,1	0,95	0,97	0,685	–	–
Cumène (t)	–	–	–	–	1,35	1,20
Sous-produits :						
Sulfite et sulfate de sodium (t)	1,7	–	–	–	–	–
Diphényle (kg)	–	50	–	–	–	–
Ether diphénylique (kg)	–	50	–	–	–	–
Benzène (kg)	–	–	–	–	–	10
Hydrocarbures (kg)	–	–	–	50	–	–
Acétone (t)	–	–	–	–	0,61	–
Lourds (kg)	–	–	–	–	0,10	–
Utilités :						
Vapeur (t)	2,0	9,0	16,5	–	3,5	9,0
Electricité (kWh)	100	3 900	350	30	260	600
Combustible (10^6 kJ)	15	5,5	14	4,5	(–) 4,5	3,5
Eau de refroidissement (m^3)	80	250	50	50	350	650
Eau de chaudière (m^3)	–	–	–	–	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	10	100 (2)	45	35	50	150
Chlorure de sodium (t)	–	0,20	–	–	–	–
Soude (t)	1,70	–	–	–	–	–
Acide chlorhydrique (t)	–	–	0,25	–	–	–
Acide sulfurique (t)	1,35	–	–	–	–	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	7	15	7	1	5	5

(1) Y compris l'électrolyse du chlorure de sodium.

(2) Y compris la consommation d'électrodes.

I.7. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau X.2 rassemble les principales données économiques relatives à la synthèse du phénol par les procédés industriels actuels.

I.8. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau X.3 fait état des spécifications commerciales moyennes du cumène et du phénol (pour chloration).

Tableau X.3 a

Spécifications commerciales moyennes du cumène

Pureté (% pds) mini.		99,9
Butylbenzènes	(ppm) maxi.	500
n-propylbenzène	(ppm) maxi.	500
Ethylbenzène	(ppm) maxi.	500
Aromatiques inférieurs	(ppm) maxi.	300
Aromatiques supérieurs	(ppm) maxi.	500
Composés phénoliques	(ppm) maxi.	10
Composés soufrés	(ppm) maxi.	2
Densité		0,864–0,867
Acid wash color maxi.		2
Indice de brome maxi.		100
Intervalle de distillation (° C) maxi.		1 à 152° C

Tableau X.3 b

Spécifications commerciales moyennes du phénol

Température de cristallisation (° C) mini.	40,6
Intervalle de distillation (° C) maxi.	1 à 180° C
Eau (ppm) maxi.	200
Composés carbonylés (ppm) maxi.	50
Test de bromuration (%) mini.	99,5
Couleur (Apha) maxi.	20

Le tableau X.4 rassemble les principales applications du phénol en 1981 en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau X.4
Production et consommation de phénol en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Résines phénoliques	34	40	45
Caprolactame	20	17	–
Bisphénol A	16	20	20
Acide adipique	5	–	–
Cyclohexanol/one	4	–	–
Alkylphénols	5	5	–
Acide salicylique	3	2	1
Aniline	13	16	10
Divers			24
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	905	1 170	190
Capacité (10^3 t/a)	1 550	1 710	320
Consommation (10^3 t/a)	890	1 070	200

II. L'ACETONE

L'acétone (d_4^{20} = 0,790, F = – 94,6° C, $E_{1,013}$ = 56,1° C) produite dans le monde provient à 30 % de la **déshydrogénation de l'isopropanol** (tableau X.5). Mais elle est obtenue également par diverses autres méthodes, dont les principales sont les suivantes :

– **L'oxydation du cumène** et le clivage de l'hydroperoxyde formé en phénol et acétone (voir chapitre X, paragraphe I.4).

– **L'oxydation directe** de mélanges propane-butane ou plus généralement d'une essence légère en une grande variété de composés oxygénés, dont l'acétone (voir chapitre VIII, paragraphe I.3). C'est le cas de **B.P. Chemicals,** dont l'unité de Hull (Royaume-Uni) a une capacité de production de 27 000 t/a.

Tableau X.5

Importance relative des diverses voies industrielles de synthèse de l'acétone dans le monde en 1981

Procédés	% pds de capacité
Voie au cumène	68
Déshydrogénation de l'isopropanol	30
Oxydation directe du propylène	1
Divers	1
Total	100

— La **cooxydation du propylène** et de l'isobutane en oxyde de propylène et alcool butylique tertiaire, selon une technologie industrialisée par **Oxirane,** fournissant de l'acétone parmi les principaux sous-produits (voir chapitre VII, paragraphe II.4).

— L'**oxydation de l'isopropanol** en acétone et eau oxygénée, selon une technique développée par **Shell** et opérée dans une unité industrielle jusqu'en 1980.

— L'**oxydation directe du propylène** par l'air en présence d'un complexe de coordination suivant une méthode analogue à celle commercialisée par **Wacker-Hoechst** pour l'obtention d'acétaldéhyde (voir chapitre VIII, paragraphe I.4).

— La **fermentation acétono-butylique** (voir chapitre IX, paragraphe III.1.3).

De ces diverses voies, seules seront abordées dans le présent paragraphe celles qui n'ont pas fait déjà l'objet d'un examen au cours des chapitres précédents, c'est-à-dire :

— La transformation de l'isopropanol par déshydrogénation ou oxydation.

— L'oxydation directe du propylène.

En particulier, la fabrication de l'isopropanol, traitée au chapitre IX, paragraphe II, ne sera pas reprise ici.

II.1. LA PRODUCTION D'ACETONE PAR DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL

II.1.1. Le principe

La transformation s'effectue selon le schéma réactionnel global suivant :

$$CH_3 - CHOH - CH_3 \rightleftarrows CH_3 - CO - CH_3 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} \simeq 55 \text{ kJ/mol}$$

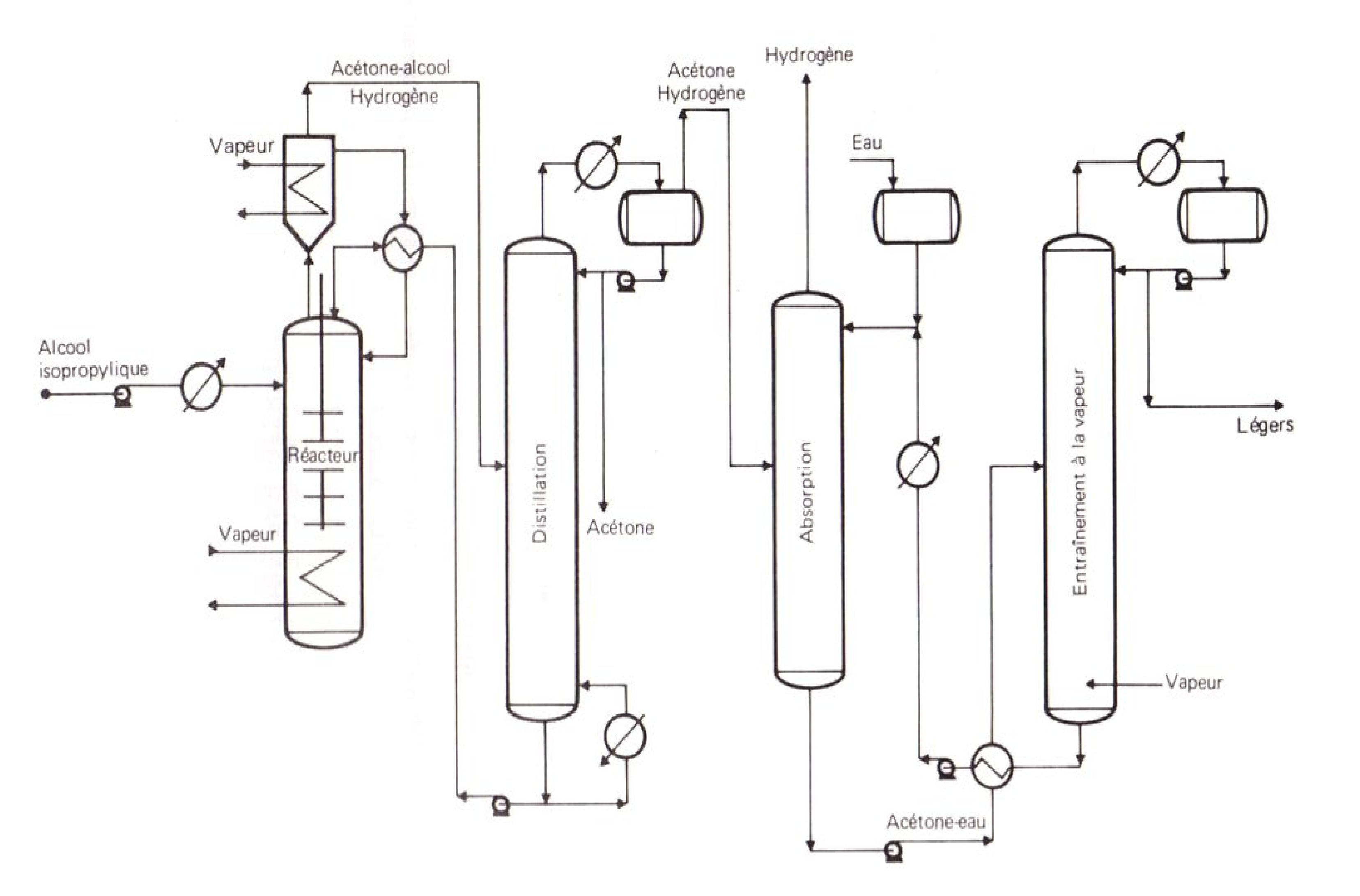


Fig. X.5. Production d'acétone par déshydrogénation de l'alcool isopropylique en phase liquide. Procédé I.F.P.

La fraction x d'isopropanol convertie en acétone s'exprime en fonction de la pression opératoire P (pascals) et de la température absolue T, à l'aide de l'expression suivante :

$$x = \left(1 + \frac{10^5 P}{k_p}\right)^{-0,5}$$

avec :

$$\log_{10} k_p = -\frac{2\,758}{T} + 1,51 \log_{10} T + 1,76$$

D'un point de vue à la fois thermodynamique et cinétique, la déshydrogénation est favorisée par une augmentation de température. A 325° C, sous la pression atmosphérique, la conversion théorique atteint près de 98 % ; elle devrait être pratiquement totale à 525° C. En fait, à ces températures, diverses réactions secondaires prennent naissance, notamment la déshydratation de l'isopropanol en propylène.

Il est donc nécessaire de recourir à des catalyseurs. En **phase vapeur,** on fait appel à des systèmes à base de **cuivre, nickel, zinc,** etc., promus ou non, sous forme métallique ou d'oxydes, éventuellement déposés sur un support. On peut réaliser la réaction à plus basse température (≃ 150° C), en **phase liquide,** en présence de **nickel de Raney** ; l'équilibre thermodynamique est alors déplacé dans le sens recherché par élimination continue de l'hydrogène produit. Par ailleurs, il faut dans ce cas extraire également du milieu réactionnel l'acétone, par vaporisation par exemple, dès sa formation, étant donné l'action inhibitrice qu'elle exerce sur l'activité du catalyseur.

II.1.2. La mise en œuvre industrielle

II.1.2.1. Les procédés en phase liquide. Procédé I.F.P. (Fig. X.5)

Ce procédé s'applique non seulement à la fabrication d'acétone, mais d'une manière plus générale à la transformation des alcools secondaires aliphatiques en cétones correspondantes. C'est une technique très flexible permettant de traiter par campagne, dans la même unité, l'isopropanol et le butanol-2.

La déshydrogénation catalytique s'effectue en phase liquide à **150° C,** à **pression atmosphérique**, en présence de **nickel de Raney** ; un solvant inerte à haut point d'ébullition permet d'élever la température de la réaction tout en maintenant le mélange à l'état liquide ; le catalyseur reste en suspension au moyen d'une agitation assurée soit mécaniquement, soit par une circulation des fluides obtenue grâce à un effet de thermosiphon. La chaleur nécessaire à la réaction et la chaleur de vaporisation des produits sont apportées par chauffage extérieur et introduction de la charge à l'état vapeur.

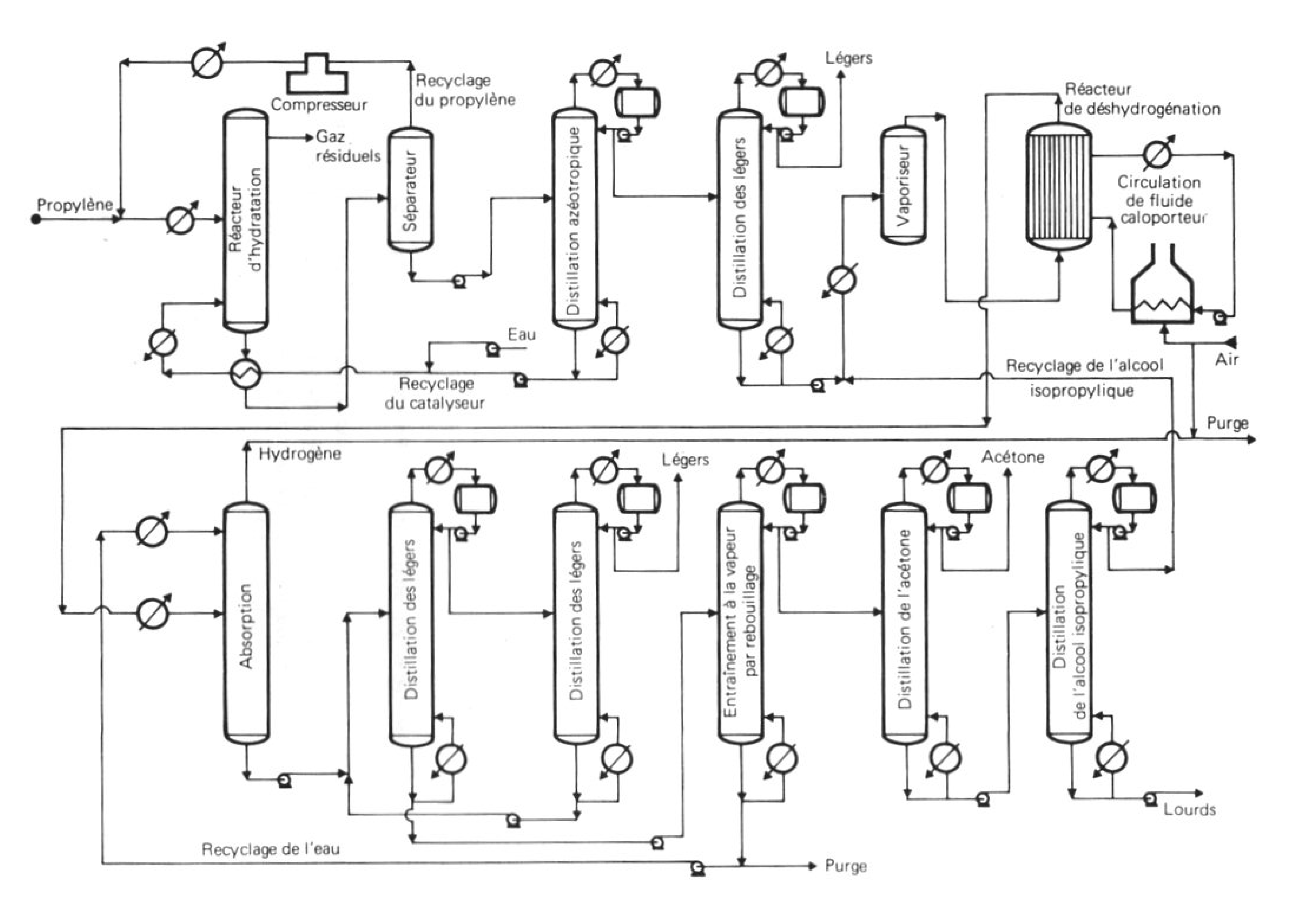


Fig. X.6. Production d'acétone par déshydrogénation de l'alcool isopropylique en phase vapeur.

L'effluent du réacteur pénètre dans une section de fractionnement, où tout d'abord l'alcool non converti est séparé et recyclé ; l'hydrogène entraîne une quantité non négligeable d'acétone que l'on récupère par un lavage à l'eau ; une distillation de cette solution aqueuse permet d'obtenir l'acétone pure à 99,5 % + en poids.

Le rendement et la sélectivité sont très élevés (98,5 % mole) ; l'hydrogène produit est de très haute pureté.

II.1.2.2. Les procédés en phase vapeur (Fig. X.6)

Dans ce type de technologie, la réaction est réalisée entre **350 et 400° C,** sous **$0{,}2.10^6$ Pa abs.,** dans des équipements tubulaires comportant côté calandre une circulation de fluide caloporteur (vapeur, air préchauffé, etc.), destinée à compenser l'endothermicité de la transformation, et côté tube le catalyseur. De bonnes performances ont été obtenues avec des systèmes renfermant 7 à 8 % poids d'**oxyde de zinc,** promu à l'**oxyde de zirconium** (0,5 % poids) et déposé sur support de pierre ponce. L'alcool isopropylique et l'hydrogène dans le rapport molaire 1/1 sont envoyés à 380° C sur le lit catalytique qui opère avec une V.V.H. de l'ordre de 1,5. La conversion par passe, qui au début des cycles atteint 98 %, chute assez rapidement à moins de 90 % à cause des dépôts carbonés qui viennent diminuer l'activité du catalyseur ; sa régénération par combustion à 500° C à l'aide d'un mélange O_2 : 2 %, N_2 : 98 % volume doit être effectuée tous les dix jours. Pour assurer la continuité de la production, il est donc nécessaire de disposer de plusieurs réacteurs en parallèle, dont le fonctionnement est décalé dans le temps.

L'opération présente certains inconvénients, notamment un contrôle délicat de la température aux environs de 400° C. Par ailleurs, dans les versions les plus anciennes, les rendements ne dépassaient pas 75 à 85 % mole. Les technologies plus récentes (**B.P., Standard Oil,** en particulier) revendiquent des rendements globaux proches de 98 % mole, avec des conversions moyennes par passe supérieures à 90 %, pour une température de réaction comprise entre 450 et 550° C.

L'effluent du réacteur, après refroidissement, est lavé à l'eau pour débarrasser l'hydrogène des réactifs et produits qu'il entraîne, puis étêté et équeuté dans une série de trois colonnes à distiller, la seconde permettant d'obtenir en tête l'acétone aux spécifications et la dernière de récupérer l'isopropanol non transformé afin de le recycler.

Lorsque la charge est constituée de l'azéotrope à 87 % poids d'alcool, trois colonnes supplémentaires sont nécessaires à la purification de l'acétone et au recyclage de l'isopropanol à un niveau de concentration suffisant.

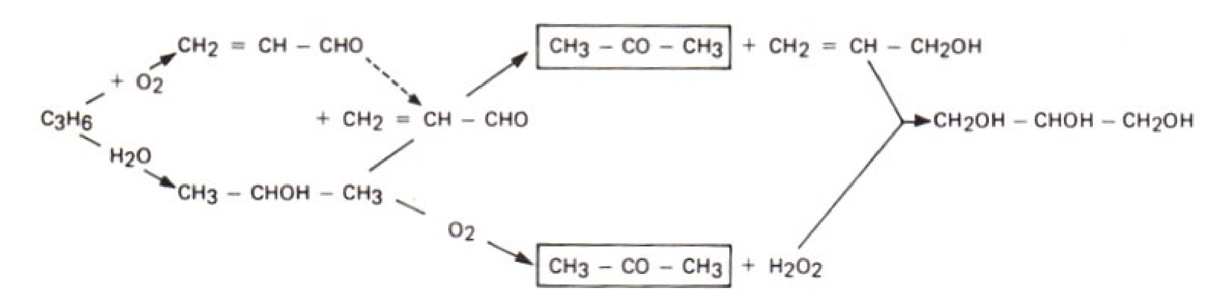
II.2. LA PRODUCTION D'ACETONE PAR OXYDATION DE L'ISOPROPANOL (procédé Shell)

D'un point de vue théorique, il s'agit de réaliser, en présence de systèmes catalytiques analogues à ceux employés pour la déshydrogénation de l'alcool, la transformation exothermique suivante :

$$CH_3 - CHOH - CH_3 + 1/2\,O_2 \rightleftarrows CH_3 - CO - CH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\,190 \text{ kJ/mol}$$

L'application pratique de cette réaction, effectuée par **Shell Chemical** au niveau industriel dans son installation de Norco (Louisiane), arrêtée en 1980, est beaucoup plus complexe ; l'objectif initial était en effet la synthèse de la glycérine au départ de propylène, la production d'acétone (ou de méthyléthylcétone éventuellement) ne constituant qu'une activité secondaire. Le schéma général de cette opération est le suivant :



Il comprend :

– L'oxydation du propylène en acroléine ; la transformation a lieu en phase vapeur, en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de cuivre.

– L'hydratation sulfurique, en parallèle, du propylène en isopropanol.

– L'action de l'acroléine sur une partie de l'alcool isopropylique, en présence d'un catalyseur renfermant des oxydes de magnésium et de zinc, pour obtenir conjointement acétone et alcool allylique.

– L'oxydation, en parallèle, de la fraction restante de l'isopropanol en acétone et eau oxygénée ; cette réaction, dérivée de la transformation théorique, se déroule en phase liquide, entre 70 et 160° C, sous environ $1{,}0.10^6$ Pa abs., en milieu légèrement acide et toujours saturé en oxygène ; elle ne nécessite pas obligatoirement d'initiateur ou de catalyseur.

– L'action de l'eau oxygénée produite sur l'alcool allylique pour le convertir en glycérine, en présence d'un système catalytique à base d'oxyde de tungstène.

Le remplacement de l'isopropanol par l'alcool butylique secondaire permet d'obtenir, comme coproduit, la méthyléthylcétone à la place de l'acétone.

II.3. LA PRODUCTION D'ACETONE PAR OXYDATION DIRECTE DU PROPYLENE (procédé Hoechst-Wacker)

La première réalisation industrielle mettant en œuvre cette voie, développée conjointement par **Wacker Chemie** et **Hoechst,** commercialisée actuellement par **Hoechst-Uhde,** date de 1964 avec la construction à Yokkaichi (Japon), pour le compte de **Kyowa Petrochemica,** d'une unité d'une capacité de production de 35 000 t/a d'acétone.

II.3.1. Le principe

Il s'agit d'appliquer au propylène la technique d'oxydation, en présence de **chlorure de palladium** et de **chlorure de cuivre,** mise au point à l'origine pour la production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène (voir chapitre VIII, paragraphe I.4).

Dans son principe, la transformation comporte la formation, en présence de chlorure de palladium et en milieu acide chlorhydrique, d'un complexe avec le propylène :

$$CH_3-CH=CH_2 + PdCl_2 + 2HCl \rightleftarrows [PCl_3, CH_3-CH=CH_2]^- + Cl^- + 2H^+$$

dont l'hydrolyse donne l'acétone et du palladium métallique :

$$[PdCl_3-CH_3-CH=CH_2]^- + H_2O \rightleftarrows CH_3-CO-CH_3 + Pd + 2H^+ + 3Cl^-$$

Il faut ensuite restaurer le degré d'oxydation perdu par le palladium, de sorte que la suite des réactions à considérer est la suivante :

– *L'obtention de l'acétone :*

$$CH_3-CH=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + Pd + 2HCl$$

– *L'oxydation du palladium par le chlorure cuivrique :*

$$Pd + 2CuCl_2 \rightleftarrows PdCl_2 + 2CuCl$$

L'ensemble de ces deux transformations constitue la première étape du procédé :

$$CH_3-CH=CH_2 + 2CuCl_2 + H_2O \xrightarrow{PdCl_2} CH_3-CO-CH_3 + 2CuCl + 2HCl$$

– *La régénération à l'air ou à l'oxygène du chlorure cuivrique :*

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

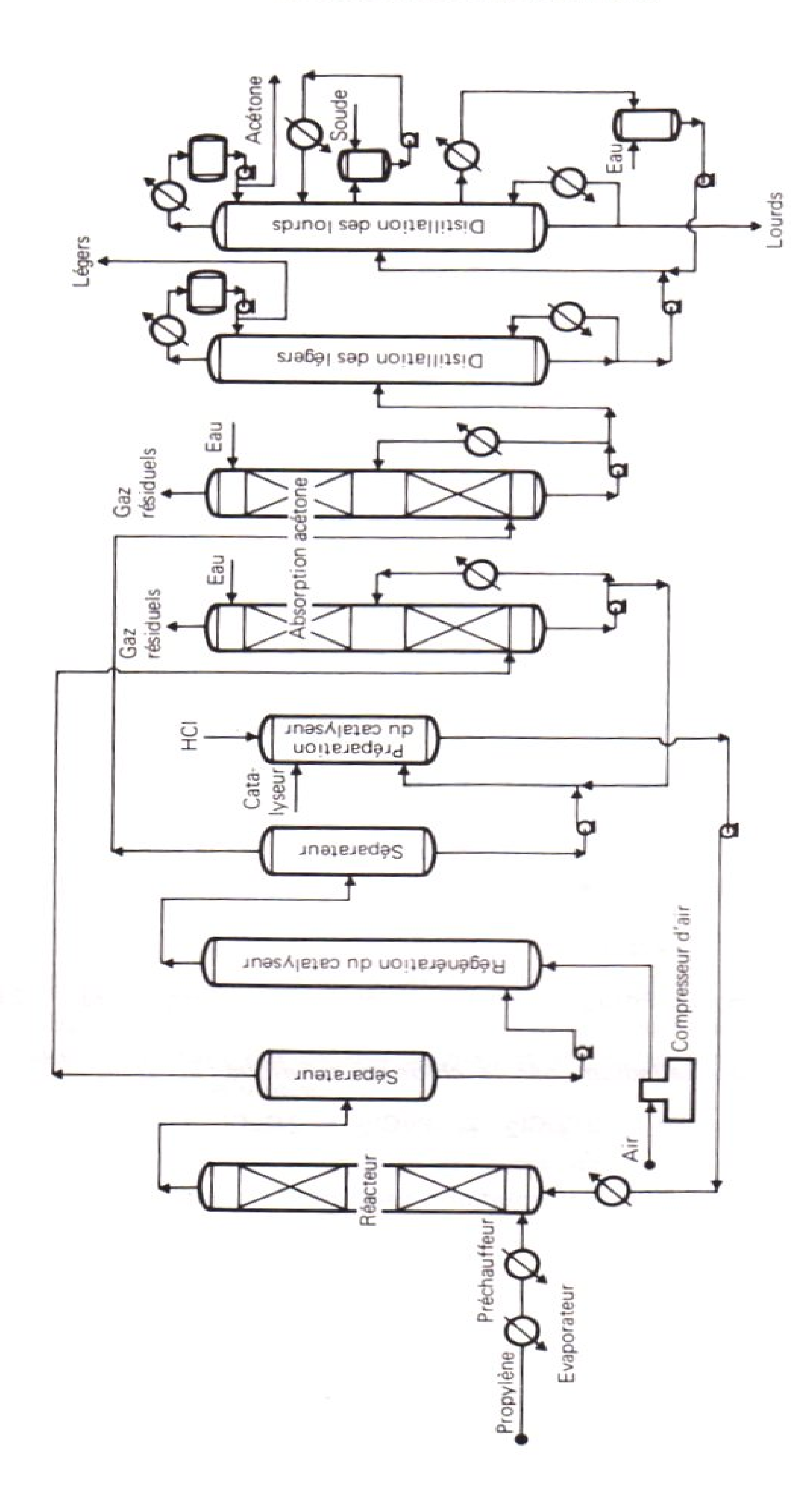


Fig. X.7. Production d'acétone par oxydation directe du propylène. Procédé Hoechst-Wacker.

Elle représente la seconde étape du procédé. En définitive, il se produit la réaction exothermique globale suivante :

$$CH_3 - CH = CH_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 \qquad \Delta H^o_{298} = -255 \text{ kJ/mol}$$

dont la vitesse est directement proportionnelle à celle de la formation du complexe entre le propylène et le chlorure de palladium, c'est-à-dire à la rapidité d'absorption de l'oléfine dans la solution de $PdCl_2$. On montre ainsi qu'elle diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone de la charge croît, mais qu'elle est sensiblement la même pour l'éthylène et le propylène.

D'une manière générale, l'oxydation du propylène s'effectue entre **90 et 120° C,** sous faible pression **(0,9 à 1,2.10^6 Pa abs.)**, et la régénération du catalyseur également. La solution catalytique, dont le pH est maintenu entre 1 et 2, contient environ 100 fois plus en poids de chlorure de palladium que de chlorure cuivrique. Dans ces conditions, la conversion par passe atteint près de 98–99 % et le rendement 92 à 94 % molaire.

Cette technique s'applique aussi à l'oxydation des n-butènes en méthyléthylcétone avec une conversion de l'oléfine de 95 % et un rendement molaire de 85 à 88 %.

II.3.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. X.7)

L'installation comporte la vaporisation et le chauffage à 115° C du propylène, introduit à la base d'un réacteur d'oxydation dans lequel pénètre également la solution catalytique, préchauffée à la même température, et qui opère sous 1,2.10^6 Pa abs. Les effluents qui en sortent vers 120° C sont détendus à 0,15.10^6 Pa abs., de façon à permettre la séparation des réactifs et produits du milieu réactionnel sous forme gazeuse et la régénération du catalyseur maintenu en phase liquide.

Cette dernière opération a lieu vers 110° C, sous 1,2.10^6 Pa abs., en présence d'air préalablement comprimé. Par détente à 0,15.10^6 Pa abs., les gaz résiduaires sont séparés du système catalytique, qui est alors renvoyé au réacteur d'oxydation après qu'un appoint en acide chlorhydrique et en chlorures ait été effectué, afin de compenser les pertes. Les composés organiques, notamment l'acétone, entraînés en phase gazeuse, sont récupérés par lavage à l'eau dans une colonne d'absorption opérant à pression atmosphérique vers 50° C, et recyclés avec la solution catalytique.

L'acétone brute issue de la première étape de réaction est tout d'abord débarrassée des constituants gazeux (propylène non converti, propane, etc.) ; les faibles quantités entraînées sont absorbées par lavage à l'eau à 50° C, et à pression atmosphérique. Elle est ensuite étêtée par distillation pour séparer les légers, en particulier le propionaldéhyde, et enfin équeutée pour éliminer les lourds (eau, acide acétique, produits chlorés :

mono et dichloroacétones, mono et dichloropropionaldéhydes, etc.). Un traitement à la soude, pratiqué au sein même de cette dernière colonne, facilite la destruction des composés chlorés et améliore le rendement final de l'opération.

II.4. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau X.6 donne un aperçu des investissements et consommations diverses, relatives à la production d'acétone par déshydrogénation de l'isopropanol en phases liquide et vapeur, ainsi que par oxydation directe du propylène.

Tableau X.6

Production d'acétone. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Mode d'obtention de l'acétone	Déshydrogénation de l'isopropanol		Oxydation directe du propylène
	Phase liquide	Phase vapeur	
Technologie type	I.F.P.	Standard Oil	Wacker-Hoechst
Capacité de production (t/a)	25 000	80 000	80 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	23	135	180
Consommations par tonne d'acétone :			
Matières premières :			
Propylène (t) (compté 100 %)	–	0,80	0,78
Isopropanol (t)	1,05	–	–
Utilités :			
Vapeur (t)	3,8	6,0	7,5
Electricité (kWh)	55	330	380
Frigories (3° C) (10^6 kJ)	0,3	–	–
Eau de refroidissement (m^3)	150	340	590
Eau de procédé (m^3)	–	1	–
Eau traitée (m^3)	–	–	3
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	15	70	40
Soude (kg)	–	–	5
Acide chlorhydrique (kg)	–	–	15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1,5	5	4

II.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Les spécifications commerciales moyennes de l'acétone font l'objet du tableau X.7.

Tableau X.7

Spécifications commerciales moyennes de l'acétone

Pureté (% pds) mini.	99,5
Densité (20/20° C)	0,791–0,793
Intervalle de distillation (° C)	1 entre 55,8 et 56,8
Acidité (ppm) maxi. (comptée en acide acétique)	10
Eau (ppm) maxi.	3 000
Résidu non volatil (ppm) maxi.	10
Test au permanganate (min.) mini.	240
Couleur (Pt – Co) maxi.	5

Le tableau X.8 fournit pour sa part les applications de l'acétone en 1981 en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi d'ailleurs que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques, à la même époque.

Tableau X.8

Production et consommation d'acétone en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Méthacrylate de méthyle	29	32	43
Méthylisobutylcétone	13	13	23
Bisphénol-A	8	9	8
Solvant	37	27	26 (Solvant, Isoprène, Divers)
Isoprène	3	–	
Divers	10	19	
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	650	975	225
Capacité (10^3 t/a)	1 080	1 560	315
Consommation (10^3 t/a)	640	890	195

III. LA METHYLETHYLCETONE

La méthyléthylcétone (d_4^{20} = 0,805, F = – 85,9° C, $E_{1,013}$ = 79,6° C) fabriquée dans le monde provient pour l'essentiel de la **déshydrogénation du butanol secondaire.**

Des quantités plus modestes sont obtenues comme sous-produit de l'**oxydation du n-butane** en acide acétique. C'est le cas aux Etats-Unis de **Celanese** dans son unité de Pampa, Texas (40 000 t/a) et d'**Union Carbide** à Brownsville, Texas (35 000 t/a). Les installations de ce type construites en Europe de l'Ouest ont été fermées, notamment celle de **Konan** aux Pays-Bas (20 000 t/a à Europoort) arrêtée en 1979.

III.1. LES PROCEDES DE SYNTHESE DE LA METHYLETHYLCETONE

D'une manière générale, toutes les voies industrielles de production d'acétone peuvent être adaptées à la fabrication de la méthyléthylcétone, flexibilité des installations que revendiquent d'ailleurs la plupart des détenteurs de procédé. Aussi, se contentera-t-on de rappeler ici brièvement les diverses possibilités, ainsi que les chapitres et paragraphes traitant plus en détail de ces questions.

III.1.1. Technologies déjà industrialisées

a) Déshydrogénation du butanol secondaire, lui-même issu de l'hydratation sulfurique ou directe des n-butènes (voir chapitre IX, paragraphe III.2).

Cette opération peut s'effectuer suivant deux options :

– En phase liquide (procédé **I.F.P.**), vers 150° C, en présence d'un catalyseur à base de nickel de Raney, avec un rendement de l'ordre de 98 % molaire (voir chapitre X, paragraphe II.1.2.1).

– En phase vapeur (procédé **Standard Oil**), vers 400° C, sous $0{,}2.10^6$ Pa abs., en présence de catalyseurs à base d'oxyde de zinc sur support pierre ponce, avec un rendement d'environ 95 % molaire (voir chapitre X, paragraphe II.1.2.2).

b) Oxydation du n-butane (voir chapitre VIII, paragraphe II.2.1.1).

III.1.2. Technologies potentiellement commercialisables

a) Oxydation du butanol secondaire en méthyléthylcétone et eau oxygénée, développée par **Shell** pour l'obtention de glycérine (voir chapitre X, paragraphe II.2).

Tableau X.9

Production de méthyléthylcétone. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 50 000 t/a

Mode d'obtention de la méthyléthylcétone	Hydratation sulfurique Déshydrogénation en phase vapeur	Oxydation directe
Technologie type	Maruzen	Wacker-Hoechst
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	105	200
Consommations par tonne de méthyléthylcétone :		
Matière première :		
Coupe C_4 (1) (t)	1,30	1,35
Sous-produits :		
Coupe C_4 (t)	0,35	0,25
Hydrogène (kg)	33	–
Utilités :		
Vapeur (t)	15	8
Electricité (kWh)	150	350
Combustible (10^6 kJ)	4,2	0,2
Eau de refroidissement (m^3)	750	400
Eau de procédé (m^3)	15	10
Eau traitée (m^3)	–	2
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	30	35
Acide chlorhydrique (kg)	–	115
Acide sulfurique (kg)	10	–
Soude (kg)	25	20
Bisulfite de sodium (kg)	–	80
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	4

(1) Composition (% pds) : n-butènes : 73,5 ; isobutène : 2,0 ; C_5+ : 2,0 ; butanes : 22,5.

Tableau X.10

Spécifications commerciales de la méthyléthylcétone

Pureté (% pds) mini.	99,5
Densité (20/20° C)	0,805–0,807
Intervalle de distillation (° C)	1,5 autour de 79,6
Acidité (ppm) maxi. (comptée en acide acétique)	30
Eau (ppm) maxi.	1 000
Résidu non volatil (ppm) maxi.	10
Couleur (Pt–Co) maxi.	10

b) Oxydation directe des n-butènes, selon le procédé **Wacker-Hoechst**, en présence de chlorures de palladium et de cuivre, vers 110° C, sous $1{,}2.10^6$ Pa abs., avec un rendement de 85 à 88 % molaire (voir chapitre X, paragraphe II.3).

c) Clivage de l'hydroperoxyde de phényl-2 butane en phénol et méthyléthylcétone, cet intermédiaire étant lui-même obtenu par alkylation du benzène au moyen des n-butènes (voir chapitre X, paragraphe I.4).

Certaines différences apparaissent cependant entre les schémas de purification de l'acétone et de la méthyléthylcétone ; l'existence d'un hétéroazéotrope eau-méthyléthylcétone ($E_{1,013}$ = 73,4° C, teneur en eau (% poids) = 11,3) complique la séparation des produits.

III.2. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau X.9 rassemble les principales informations économiques disponibles sur la production de méthyléthylcétone à partir de n-butènes, soit en deux étapes via la formation intermédiaire d'alcool butylique secondaire par hydratation sulfurique puis déshydrogénation, soit directement selon la technologie Wacker-Hoechst.

III.3. USAGES ET PRODUCTEURS

La méthyléthylcétone est essentiellement destinée, sous forme directe ou indirecte, aux usages solvants, principalement dans les peintures et résines, les vernis nitrocellulosiques, les adhésifs, les encres ainsi que dans le déparaffinage des lubrifiants. Ses spécifications commerciales moyennes font l'objet du tableau X.10.

Dans le tableau X.11 sont rassemblées les productions, capacités et consommations de la méthyléthylcétone en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981.

Tableau X.11

Production et consommation de méthyléthylcétone en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Production (10^3 t/a)	195	280	90
Capacité (10^3 t/a)	300	395	120
Consommation (10^3 t/a)	115	265	50

Chapitre XI

LES MONOMERES VINYLIQUES

Les composés vinyliques sont connus pour leur très grande réactivité chimique et l'aptitude particulière qu'ils ont à former des polymères. La voie de synthèse la plus directe et la plus facile étant l'addition d'un acide à l'acétylène, ce réactif a pendant longtemps constitué une matière première de choix. Mais il se trouve être un produit de base coûteux ; aussi, bien qu'il soit encore employé actuellement pour l'obtention de certains monomères vinyliques, une part importante des progrès récents de la pétrochimie a consisté à lui substituer l'éthylène ou le propylène.

Encore que le styrène, par exemple, puisse être assimilé à un dérivé vinylique, on groupe généralement sous ce terme :

. les vinyliques proprement dits : acétate et chlorure de vinyle,
. les acrylates et méthacrylates,
. l'acrylonitrile.

Les débouchés essentiels des polymères qui en sont issus se rapportent aux domaines des fibres, des élastomères ou des matières plastiques.

I. L'ACETATE DE VINYLE

L'acétate de vinyle (d_4^{20} = 0,935, F = – 100,2° C, $E_{1,013}$ = 72,7° C) est, dans les conditions ambiantes, un liquide incolore et inflammable. Il est actuellement fabriqué industriellement selon deux voies principales :

– La plus ancienne est l'addition en phase vapeur de l'acide acétique à l'acétylène.

– La plus récente, employée à plus de 90 % aux Etats-Unis et au Japon et de 60 % en Europe de l'Ouest, repose sur l'action, en phase vapeur et en présence d'oxygène, de l'acide acétique sur l'éthylène.

I.1. LA PRODUCTION D'ACETATE DE VINYLE A PARTIR D'ACETYLENE

Bien qu'à l'origine ce type de réaction ait été développé en phase liquide (1912), ce sont surtout les procédés opérant en phase vapeur, et mis au point notamment par **Wacker** (1930), qui ont été industrialisés. Jusqu'en 1960, les installations existant dans le monde fonctionnaient en totalité selon cette voie de synthèse. Actuellement, un certain nombre sont encore en activité, plus particulièrement en Europe de l'Ouest.

I.1.1. Le principe

La production d'acétate de vinyle repose sur la réaction exothermique suivante :

$$CH \equiv CH + CH_3COOH \rightarrow CH_2 = CH - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -118 \text{ kJ/mol}$$

— En **phase liquide,** cette transformation doit s'effectuer à basse température **(60–80° C),** sous faible pression **(0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.)** ; elle nécessite de ce fait de recourir à un catalyseur très actif, tel les **sels de mercure** (oxyde, sulfate, phosphate, etc.), maintenu en suspension dans un acide (de préférence l'acide acétique) à raison de 1 à 5 % poids. Pour éviter la formation en quantité importante d'acétate d'éthylidène, il faut en effet opérer à la température la plus basse possible ; on peut aussi diminuer le temps de séjour de l'acétylène dans la suspension catalytique ou encore en mettre en œuvre un large excès ; mais il est alors indispensable d'employer un inhibiteur de polymérisation tel que HF, BF_3, etc. Dans ces conditions, le rendement molaire est supérieur à 90 %.

— En **phase vapeur,** la réaction se déroule entre **180 et 210° C,** à une pression voisine de la **pression atmosphérique,** en présence d'un sel métallique supporté comme catalyseur. Les deux composantes du système catalytique (support et phase imprégnée) qui, considérées isolément, n'ont qu'une modeste activité vis-à-vis de la transformation, tirent leur influence d'un effet de synergie. En pratique, le support est constitué de **charbon actif** et les métaux les mieux adaptés sont le **mercure,** le **bismuth,** le **zinc,** le **cadmium,** etc., intervenant le plus souvent sous forme d'acétates et également de benzoates, chlorures, sulfates, phosphates, etc. Il semble admis actuellement que le schéma réactionnel comporte trois étapes essentielles :

. l'activation de l'acétate de zinc par exemple, par le charbon actif avec formation d'un complexe,

. la chimisorption de l'acétylène sur le catalyseur avec transformation du complexe,

. l'action de l'acide acétique sur l'acétylène adsorbé.

Le catalyseur peut être empoisonné de façon permanente par des constituants tels que AsH_3, PH_3, H_2S, etc., ou de façon temporaire par la formation de dépôts de goudrons ou de polymères et en définitive de coke. On y remédie par un lavage préalable à la soude des réactifs (acétylène notamment) et par une régénération périodique au moyen de vapeur d'eau. En moyenne, la V.V.H. gazeuse, à température et pression normales, est de l'ordre de 200 à $500 h^{-1}$. La durée de vie ne dépasse pas quelques mois (2 000 h).

Comme en phase liquide, on utilise un large excès d'acétylène, qui atteint 2 à 5 en moles par rapport à l'acide acétique, dont la conversion par passe se situe entre 30 et 70 %. Les rendements molaires s'élèvent à plus de 97 % sur l'acide acétique et 95 % sur l'acétylène. Les principaux sous-produits sont l'acétaldéhyde (> 1 % poids), l'acétone, le crotonaldéhyde, le diacétate d'éthylidène, l'anhydride acétique, l'acroléine, le propionaldéhyde, la méthylvinylcétone, etc., ainsi que des hydrocarbures insaturés (mono et divinylacétylène, méthylacétylène, etc.).

I.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.1)

Le schéma de base d'une installation industrielle comprend tout d'abord le passage de l'acétylène d'appoint et de recyclage dans un vaporiseur fonctionnant sous $0.13.10^6$ Pa abs., vers 70–80° C et dans lequel est également introduit un contre-courant d'acide acétique frais et de recirculation. Puis cette charge, préchauffée à 170–190° C par échange thermique avec les effluents gazeux issus de la zone réactionnelle et avec de la vapeur d'eau, est introduite dans le réacteur qui opère en lit catalytique fixe ou fluidisé. Le catalyseur, constitué de charbon actif, imprégné de 20 à 30 % poids d'acétate de zinc est dans le premier cas disposé dans des tubes de 5 cm de diamètre et de 3,5 à 4,0 m de haut, autour desquels une circulation de fluide caloporteur permet d'évacuer les calories dégagées par la réaction et de maintenir la température aux environs de 200° C. En lit fluidisé, ce contrôle s'effectue au moyen de serpentins noyés dans la masse catalytique ; dans certaines unités, on prévoit une boucle de régénération en continu du catalyseur par la vapeur d'eau à partir d'un soutirage de solide imprégné de réactifs ; l'acétylène récupéré au cours de cette opération est recyclé après recompression.

L'effluent gazeux sortant du réacteur est refroidi par échange thermique avec la charge, puis partiellement condensé par lavage au moyen de liquides froids ; pour ce faire, on emploie soit les produits de condensation eux-mêmes, soit de l'acide acétique, soit encore les deux successivement. Les gaz résiduels, constitués surtout d'acétylène, sont en majeure partie recyclés ; une faible proportion est purgée pour éviter l'accumulation des éléments inertes dans la boucle de synthèse.

La purification des condensats s'effectue par distillation dans une suite de colonnes. Il s'agit tout d'abord de séparer les constituants légers (≃ 35 plateaux) : acétylène sous forme gazeuse, qui est recyclé, acétaldéhyde, acétone, propionaldéhyde, acroléine, etc. à l'état liquide. Une colonne complémentaire permet éventuellement de purifier l'acétaldéhyde

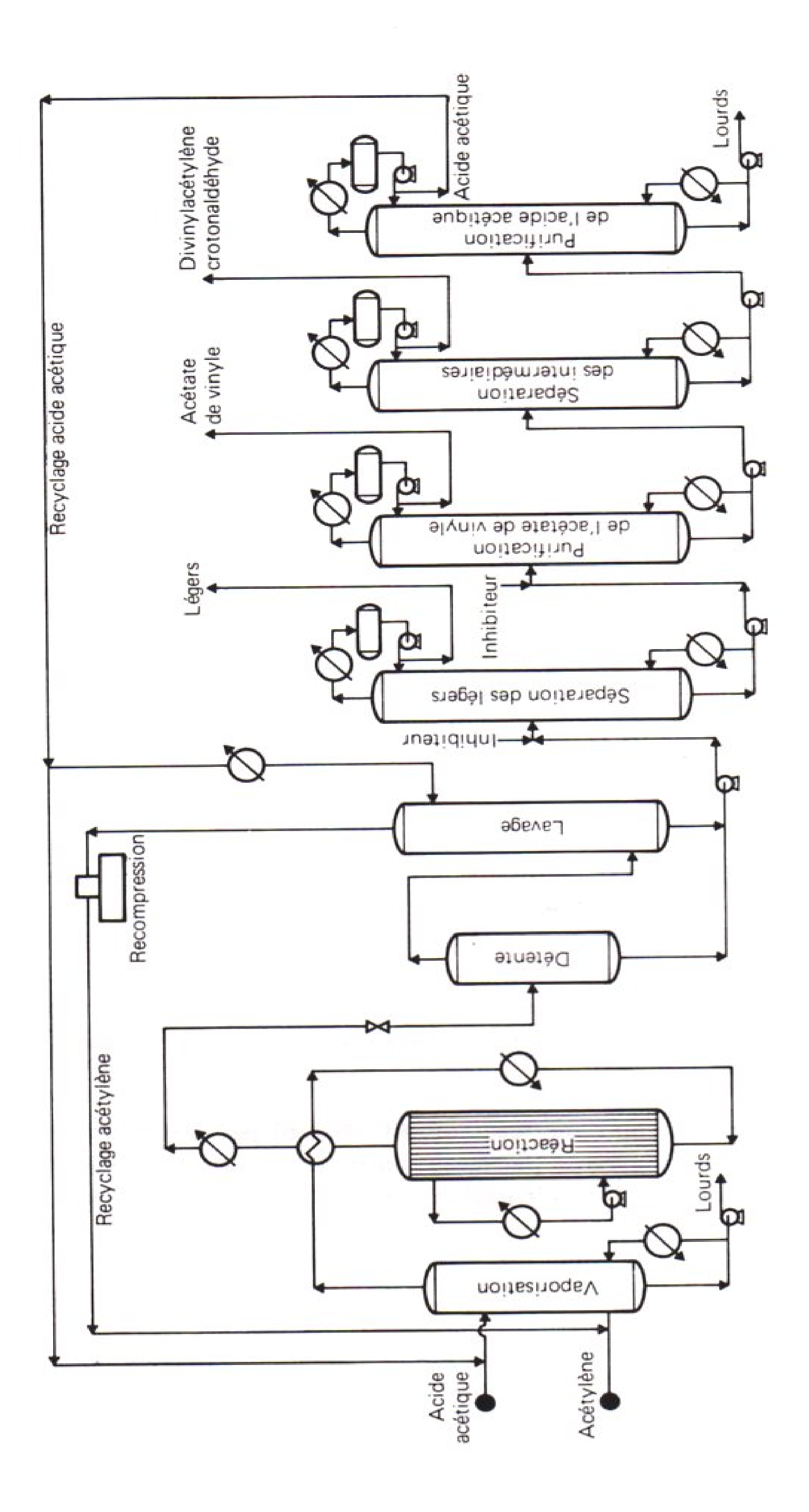


Fig. XI.1. Production d'acétate de vinyle à partir d'acétylène.

contenu dans ce mélange et de renvoyer à la distillation précédente l'acétate de vinyle et l'acide acétique qui ont été entraînés. La suite des opérations comprend la récupération de l'acétate de vinyle pur ($\simeq$ 50–60 plateaux), la séparation du divinylacétylène et du crotonaldéhyde (colonne à garnissage), la purification de l'acide acétique non transformé en éliminant en soutirage les constituants les plus lourds ($\simeq$ 30 plateaux).

Pour éviter la polymérisation de l'acétate de vinyle au cours de ces distillations, on doit opérer en présence d'inhibiteur (hydroquinone, diphénylamine, etc.). Les équipements utilisés sont en aciers fortement alliés (Cr : 15–20 %, Ni : 10–15 %).

I.2. LA PRODUCTION D'ACETATE DE VINYLE A PARTIR D'ETHYLENE

L'oxydation de l'éthylène en présence d'acide acétique pour obtenir de l'acétate de vinyle peut être réalisée aussi bien en phase liquide homogène qu'en phase vapeur. Dans les deux cas, le **palladium** intervient comme catalyseur soit par les propriétés complexantes de son chlorure, soit en tant que métal déposé.

Mais, comme ce fut le cas pour la transformation de l'acétylène, la technologie en phase liquide, bien que la première développée, a dû arrêter son industrialisation face à la voie concurrente en raison de l'acuité des problèmes de corrosion qu'elle suscite.

– En **phase liquide,** les principaux procédés, actuellement abandonnés, ayant fait l'objet de développements importants sont ceux de **Hoechst, I.C.I., Nippon Gosei,** etc. Leur caractéristique commune est d'opérer dans des conditions modérées de température, en présence de chlorure de palladium et d'acide chlorhydrique. Ils sont autonomes en acide acétique ; ils assurent en effet une sous-production d'acétaldéhyde susceptible d'être oxydé en acide et recyclé.

– En **phase vapeur,** deux technologies assez similaires se partagent à présent le marché : elles ont été développées par **Bayer-Hoechst et U.S.I. Chemicals** et se caractérisent par l'appoint important d'acide acétique qu'elles nécessitent ; l'acétaldéhyde sous-produit est en effet obtenu en trop faible quantité. L'autonomie peut être réalisée par un couplage avec, par exemple, une unité de fabrication d'alcool polyvinylique. Ces procédés ont par contre l'avantage décisif d'éviter l'emploi de matériaux spéciaux, comme le titane, et de limiter celui d'aciers fortement alliés pour lutter contre les phénomènes de corrosion.

I.2.1. Les procédés en phase liquide (Hoechst, I.C.I., etc.)

Ce type de procédé s'apparente dans son principe à ceux développés par Hoechst-Wacker pour produire de l'acétaldéhyde (voir chapitre VIII, paragraphe I.4) par oxydation à l'oxygène de l'éthylène, en une seule étape, en présence d'un système redox, ou de l'acétone (voir chapitre X, paragraphe II.3) à partir de propylène.

Les principales réactions impliquées dans la synthèse de l'acétate de vinyle sont les suivantes :

$$CH_2 = CH_2 + CH_3 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OH + PdCl_2 \rightarrow CH_2 = CH - O - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3 + 2HCl + Pd$$

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

La faible solubilité des sels de cuivre dans l'acide acétique conduit à écarter la version en deux étapes à l'air utilisée pour la fabrication de l'acétaldéhyde ; cette variante ne se justifie que dans la mesure où la transformation, se déroulant en milieu aqueux, permet l'emploi d'éthylène dilué et limite les risques d'explosion.

Un paramètre important est, en effet, la teneur du milieu en eau qui provoque la production parasite d'acétaldéhyde soit par son action sur l'éthylène en présence de chlorure de palladium, soit par hydrolyse de l'acétate de vinyle formé.

On peut agir sur cette variable opératoire pour rendre autonome en acide acétique l'unité de production d'acétate ; dans ce cas, l'acétaldéhyde coproduit est oxydé en acide dans une section séparée. C'est la concentration en eau de l'acide acétique utilisé, contrôlée par la purification plus ou moins poussée de l'acide sous-produit que l'on recycle, qui permet de déterminer en définitive le rapport acétate de vinyle/acétaldéhyde. Un accroissement du temps de séjour dans le réacteur ou une augmentation de la température favorise aussi la formation d'acétaldéhyde.

La conversion par passe de l'acide acétique est de 20 à 30 %, celle de l'éthylène de 2 à 3 %. Le rendement molaire par rapport à l'éthylène atteint 70 à 80 %. La teneur maximale en oxygène dans les gaz est fixée par la limite supérieure d'inflammabilité (94,5 % d'éthylène – 5,5 % d'oxygène, à 130° C, sous $3{,}0.10^{6}$ Pa abs.) ; on l'introduit directement au sein de la solution catalytique afin d'éviter que, par un défaut d'oxygène dans le milieu, la précipitation de chlorure cuivrique ne se produise.

La solution catalytique contient 30 à 50 mg/l d'ions palladium. Une concentration plus élevée favoriserait la dimérisation de l'éthylène en butènes ; la teneur en ions cuivre est de 3 à 6 g/l. La présence d'ions chlore est nécessaire pour maintenir l'activité du catalyseur, mais elle conduit à la formation de produits secondaires chlorés.

Les autres sous-produits sont principalement l'acide oxalique, donnant de l'oxalate de cuivre, des esters (acétates), de l'acide formique et du gaz carbonique.

Le schéma envisagé à l'origine pour le fonctionnement des unités industrielles employant un tel procédé est le suivant :

La réaction est réalisée dans une colonne à plateaux perforés contenant le catalyseur, à **110–130° C**, sous **3,0–4,0.10^6 Pa abs.** Les gaz de circulation (éthylène frais et recyclé, oxygène de recyclage) et l'acide acétique sont introduits à la base du réacteur ; l'oxygène d'appoint est envoyé directement dans la solution. L'effluent du réacteur est refroidi et partiellement condensé :

- La fraction gazeuse est recyclée après purge et élimination du gaz carbonique.
- La partie liquide subit une série de fractionnements : séparation de l'acide acétique non converti et recyclage, distillation des produits légers et de l'acétaldéhyde, élimination de l'eau, purification de l'acétate de vinyle.

L'acétaldéhyde est séparé des produits légers par lavage à l'eau, puis concentré avant d'être oxydé en acide acétique en présence d'acétate de manganèse.

La corrosion intense nécessite l'utilisation de revêtements en titane, graphite imprégné de résines, céramiques, etc.

L'unité I.C.I. située à Wilton (Royaume-Uni) de 30 000 t/a a dû ainsi être fermée, celles de la Celanese (Etats-Unis) et de Showa Denka (Japon), sous licences I.C.I., ont dû être modifiées. Depuis, il n'y a pas eu d'autres installations commerciales réalisant l'oxydation en phase liquide de l'éthylène.

I.2.2. Les procédés en phase vapeur (Bayer-Hoechst, U.S.I. Chemicals)

Leur développement, qui s'est effectué au cours des années 60, a conduit à la première réalisation industrielle en 1968. Depuis, la quasi-totalité des unités nouvelles opère selon cette voie qui continue de déplacer de ses applications celle partant d'acétylène.

I.2.2.1. Le principe

La réaction globale mise en œuvre est la suivante :

$$CH_2=CH_2+CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH+1/2\,O_2 \rightarrow CH_2=CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3+H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -180\ \text{kJ/mol}$$

Elle se déroule entre **160 et 180° C**, sous **0,5 à 0,8.10^6 Pa abs.**, en présence d'un catalyseur à base de **palladium supporté,** sur lequel éthylène et acide acétique sont activés par adsorption dissociative et deviennent alors à même de se combiner en acétate de vinyle.

Les systèmes catalytiques actuels sont en fait plus complexes. Les performances du palladium, dont la teneur s'établit entre 1 et 3 % poids, sont sensiblement améliorées en

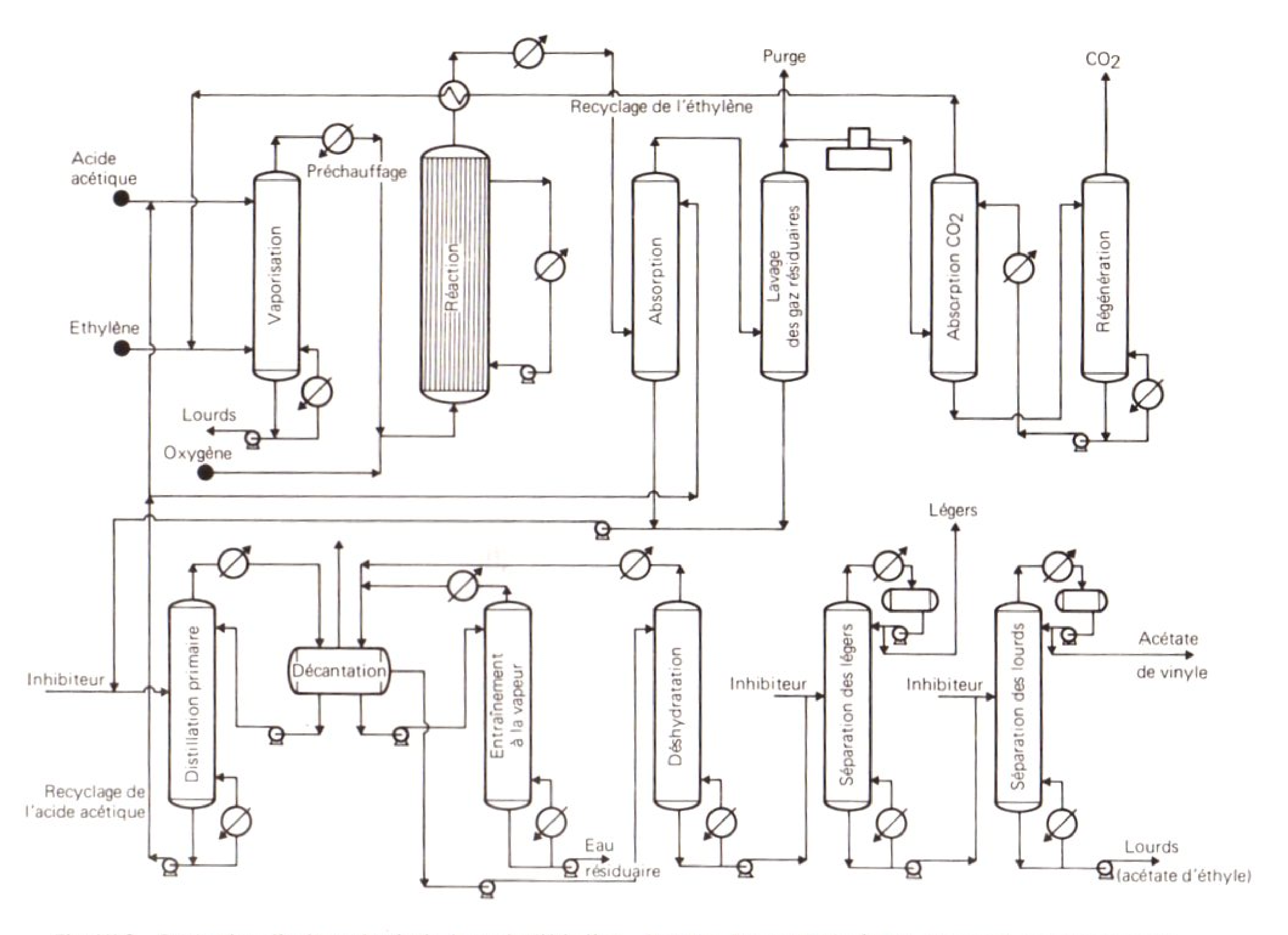


Fig. XI.2. Production d'acétate de vinyle à partir d'éthylène. Procédés Bayer-Hoechst/U.S.I.-Chemicals en phase vapeur.

lui associant d'autres métaux tels que le platine (U.S.I. Chemicals), le cadmium et l'or (Bayer-Hoechst) ou encore le bismuth, le baryum, le fer, les métaux nobles en général, etc., à concurrence de 0,2 à 2 % poids. L'activité par ailleurs est mieux contrôlée par l'adjonction d'un acétate alcalin : sodium (U.S.I. Chemicals), potassium (Bayer-Hoechst), introduit soit lors de chaque régénération (U.S.I. Chemicals), soit en continu (Bayer-Hoechst) pour compenser les pertes par évaporation, à une teneur de 0,5 à 5 % poids du catalyseur. Le support est constitué soit d'une alumine α de faible surface (U.S.I. Chemicals), soit de silice conditionnée en sphères de 4 à 5 mm de diamètre (Bayer-Hoechst). Ces diverses améliorations permettent de multiplier par 5 la productivité du palladium supporté sans ajouts. Le temps de séjour est de l'ordre de 10 s ; il s'ensuit une conversion par passe de l'éthylène de 8 à 12 %, avec une sélectivité molaire en acétate de vinyle de 92 % ; 7,5 % sont transformés en gaz carbonique, 0,5 % en acétates d'éthyle et de méthyle ainsi qu'en acétaldéhyde. L'acide acétique introduit en défaut (0,25 à 0,5 en moles par rapport à l'éthylène) est converti par passe à 20–25 %, mais en quasi-totalité en acétate de vinyle.

Afin d'éviter des pertes trop élevées d'éthylène dans la purge des gaz résiduels, on préfère recourir, comme agent oxydant, à l'oxygène plutôt qu'à l'air. Cependant, la teneur en O_2 doit être telle que la composition du mélange réactionnel se trouve en dehors du domaine d'inflammabilité, c'est-à-dire inférieure à 8–9 % molaire. Dans ces conditions, une composition type de gaz de charge serait la suivante (% volume) : éthylène = 50, acide acétique = 15, oxygène = 6, gaz inertes = 29.

La présence d'eau, résultant notamment du recyclage d'acide acétique dilué, diminue l'activité de certains catalyseurs, en particulier ceux comportant comme support de la silice, et favorise la formation d'acétaldéhyde. Une reconcentration des effluents recyclés est donc dans ce cas nécessaire.

Globalement, le rendement molaire des procédés en phase vapeur, par rapport à l'éthylène de charge, s'établit à 88–90 % ; il est de l'ordre de 98 % par rapport à l'acide acétique.

I.2.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.2)

Industriellement, la transformation s'effectue dans des réacteurs tubulaires, en général au nombre de deux en parallèle ; la charge d'acide acétique frais et de recyclage, à laquelle on adjoint l'éthylène d'appoint et celui de recirculation préalablement chauffé par échange thermique avec l'effluent de la réaction, est tout d'abord vaporisée vers 140° C, sous $1{,}0.10^{6}$ Pa abs., puis portée à 160° C par passage dans un échangeur ; on lui ajoute ensuite l'oxygène nécessaire (et éventuellement l'acétate alcalin) dans des proportions et des conditions de dispersion telles que le mélange se trouve en dehors du domaine d'inflammabilité. Le réacteur comporte côté calandre une circulation de fluide caloporteur permettant d'évacuer les calories dégagées et de produire de la vapeur basse pression.

L'effluent gazeux issu de la zone réactionnelle vers 160° C, sous $0,7.10^6$ Pa abs., est refroidi à 130° C par échange thermique avec le recyclage d'éthylène, puis partiellement condensé par refroidissement complémentaire, absorption par l'acide acétique et lavage à l'eau. Cette opération permet de récupérer l'acétate de vinyle formé et l'acide non transformé. Les gaz résiduels, constitués principalement d'éthylène et de gaz carbonique, sont en partie purgés, afin d'éviter l'accumulation d'inertes dans la boucle de synthèse, et pour l'essentiel recomprimés, puis débarrassés du CO_2 par absorption chimique au moyen de carbonate de potassium ; ce réactif est régénéré par entraînement à la vapeur par rebouillage ; l'éthylène purifié est recyclé.

La solution aqueuse d'acétate de vinyle et d'acide acétique est fractionnée et purifiée par distillation. Une première colonne (≃ 60 plateaux) permet d'abord de séparer en fond un recyclage d'acide acétique à 97–98 % poids. Les équipements de tête, condenseur et décanteur, sont communs à deux autres colonnes (≃ 25 plateaux chacune), l'une d'entraînement à la vapeur par rebouillage, l'autre de déshydratation de l'acétate de vinyle. Ils sont alimentés d'une part au moyen du distillat de la première séparation, riche en acétate de vinyle et en incondensables (éthylène et oxygène) qui, après recompression, sont renvoyés vers la section de réaction, d'autre part à l'aide d'un hétéroazéotrope acétate de vinyle—eau ($E_{1,013}$ = 66° C, teneur en eau (% poids) = 7,3) provenant des deux autres colonnes. Dans le décanteur, il se produit une démixtion : la phase organique est utilisée aux 2/3 comme reflux de la première distillation et pour le 1/3 restant comme reflux de la troisième ; la phase aqueuse alimente l'entraînement à la vapeur. Le soutirage qui en sort contient peu de produits organiques (1 000 à 2 000 ppm) ; celui qui est issu de la déshydratation est tout d'abord étêté (≃ 25 plateaux) puis équeuté (≃ 100 à 120 plateaux), pour fournir l'acétate de vinyle aux spécifications commerciales ; il s'agit dans cette ultime séparation de retirer notamment l'acétate d'éthyle parmi les produits lourds et dans la précédente l'acétate de méthyle et l'acétaldéhyde parmi les constituants légers.

La récupération et la purificarion de l'acétate de vinyle nécessitent d'opérer en présence d'un inhibiteur, qui peut être gazeux (par exemple un mélange O_2/CO_2). Les divers équipements doivent être en aciers fortement alliés (18/8 – Cr/Ni).

I.3. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES D'OBTENTION DE L'ACETATE DE VINYLE

Parmi les diverses autres voies de synthèse de l'acétate de vinyle ayant donné lieu à des développements susceptibles d'aboutir à la construction d'unités industrielles, on peut mentionner les techniques suivantes :

– L'**action de l'anhydride acétique sur l'acétaldéhyde** à plus de **300° C**, en présence d'un **catalyseur acide.** Le diacétate d'éthylidène formé se décompose en acétate de vinyle et acide acétique :

$$CH_3-CHO + (CH_3-CO)_2O \rightarrow CH_3-CH(O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3)_2$$

$$CH_3-CH(O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3)_2 \rightarrow CH_3COOH + CH_2=CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

Une installation d'une capacité de 20 000 t/a a été construite en 1953 à Pampa (Texas) suivant ce procédé **(Celanese)**, puis arrêtée.

– La **carbonylation de l'acétate de méthyle**, développée notamment par **Halcon.** Cette voie repose sur l'utilisation du gaz de synthèse pour fabriquer successivement le méthanol, l'acétate de méthyle, l'anhydride acétique conjointement avec le diacétate d'éthylidène, qui se décompose ensuite en acétate de vinyle et acide acétique recyclé à la synthèse de l'acétate de méthyle.

Globalement, on obtient la réaction suivante :

$$4\,CO + 5\,H_2 \rightarrow CH_2=CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + 2\,H_2O$$

La carbonylation de l'acétate de méthyle constitue l'étape essentielle (rendement molaire $\simeq$ 85 %) :

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3 + CO \rightarrow (CH_3CO)_2O$$

$$(CH_3CO)_2O + CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3 + CO + H_2$$
$$\rightarrow CH_3-CH(O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3)_2 + CH_3COOH$$

Elle s'effectue en **phase liquide** vers **130–160° C**, sous **4 à 7 Pa abs.**, en présence d'un complexe catalytique à base de **palladium** ou de **rhodium**, d'iodure de méthyle et d'une amine ou d'une phosphine comme promoteur. Intermédiairement, il se forme de l'anhydride acétique ; la transformation est orientée vers la production de diacétate d'éthylidène en augmentant la proportion de CO dans le gaz de synthèse.

– La **pyrolyse du diacétate d'éthylèneglycol (Halcon)**, vers **500–550° C**, avec un rendement molaire de 85 à 87 %, selon la réaction suivante :

$$CH_3-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3COOH$$

Le diacétate d'éthylèneglycol est lui-même obtenu par acétoxylation de l'éthylène vers 400° C, sous 3.10^6 Pa abs., en présence d'oxygène et d'un catalyseur à base de tellure et de brome :

$$3\,CH_2=CH_2 + 5\,CH_3-COOH \rightarrow$$
$$2\,CH_3-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + HO-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + 2\,H_2O$$

I.4. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XI.1 rassemble diverses informations d'ordre économique sur les voies d'obtention de l'acétate de vinyle à partir d'acétylène et d'éthylène.

Tableau XI.1

Production d'acétate de vinyle. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du procédé	Ex acétylène	Ex éthylène	
		Phase liquide (1)	Phase vapeur
Technologie type	Wacker	I.C.I./Hoechst	U.S.I. Chem./ Bayer-Hoechst
Capacité de production (t/a)	50 000	100 000	100 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	130	330	250
Consommations par tonne d'acétate de vinyle :			
Matières premières :			
Acétylène (t)	0,32	–	–
Ethylène (t)	–	0,64	0,37
Acide acétique (t)	0,70	–	0,72
Oxygène (t)	–	0,70	0,28
Utilités :			
Vapeur (t)	3,6	6	2,3
Electricité (kWh)	340	310	50
Eau de refroidissement (m^3)	220	580	150
Eau de procédé (m^3)	1	1	2
Inertes (Nm^3)	50	5	5
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	70	100	50
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	6	6

(1) Procédé abandonné. Y compris l'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique.

I.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XI.2 fournit les spécifications commerciales moyennes de l'acétate de vinyle.

Le tableau XI.3 pour sa part fait état des applications en pourcents de l'acétate de vinyle en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que des productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau XI.2
Spécifications commerciales moyennes de l'acétate de vinyle

Pureté (% pds) mini.		99,9
Densité (20/20° C)		0,9335–0,9345
Intervalle de distillation (° C)		72,4–72,8
Eau	(ppm) maxi.	300
Acide acétique	(ppm) maxi.	50
Acétaldéhyde	(ppm) maxi.	100
Non volatiles	(ppm) maxi.	10
Fer	(ppm) maxi.	0,1
Acétate de méthyle	(ppm) maxi.	20
Acétate d'éthyle	(ppm) maxi.	30
Inhibiteur (hydroquinone)	(ppm) maxi.	7
Couleur (Pt-Co) maxi.		5

Tableau XI.3
Production et consommation d'acétate de vinyle en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Polyacétate de vinyle	64	55	17
Alcool polyvinylique	13	20	70
Polyvinyl butyral	3	5	–
EVA copolymère	3	7	9
PVC copolymère	5	7	1
Fibres acryliques	3	1	1
Divers	9	5	2
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Ethylène	64	100	76
Acétylène	36	–	24
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	450	875	360
Capacité (10^3 t/a)	620	1 100	600
Consommation (10^3 t/a)	510	600	400

La capacité mondiale d'acétate de vinyle s'est élevée en 1981 à $2,8.10^6$ t/a pour une demande de $2,3.10^6$ t/a.

II. LE CHLORURE DE VINYLE

Le chlorure de vinyle monomère (d_4^{-20} = 0,9834, F = – 153,8° C, $E_{1,013}$ = – 13,4° C) est dans les conditions normales un gaz incolore, employé pour l'essentiel sous forme liquide à la fabrication du polychlorure de vinyle qui constitue avec le polyéthylène, le polystyrène et le polypropylène l'une des matières plastiques les plus répandues.

Après avoir connu un développement très important, notamment dans le secteur du bâtiment au cours de la décennie 1960-1970, avec des taux moyens annuels de croissance de 15 à 20 % dans les principaux pays industrialisés, il a dû subir au cours de la période suivante les conséquences à la fois des crises pétrolière et économique, la concurrence très vive des autres plastiques et enfin la mise en application de contraintes antipollution visant les émissions d'hydrocarbures liées à sa fabrication. Il existait de ce fait en 1982, avec près de 19.10^6 t/a dans le monde, une très forte surcapacité de production, puisque le taux d'utilisation des installations n'était alors guère supérieur à 55 %. Environ 94 % de cette capacité reposait sur l'emploi d'éthylène comme matière première, avec la production intermédiairement de dichloréthane, les 6 % restant utilisant l'acétylène.

L'inconvénient essentiel du chlorure de vinyle monomère est lié à la présence de chlore dans sa molécule qui, directement et souvent indirectement lorsqu'il s'agit de mettre en œuvre de l'acide chlorhydrique, provient de l'électrolyse du chlorure de sodium, procédé connu pour le niveau élevé de ses dépenses en énergie.

Lorsque l'acétylène constitue la matière première de départ, on peut recourir à l'addition d'acide chlorhydrique sous-produit. En effet, dans le cas où l'on part d'éthylène, il se forme par décomposition du dichloréthane obtenu par chloration, et par mole de chlorure de vinyle, une mole de cet acide, dont l'atome de chlore est à l'origine issu de l'électrolyse du chlorure de sodium. Pour pallier cet inconvénient et valoriser au mieux un réactif coûteux, on a proposé soit d'employer des mélanges en quantités égales d'éthylène et d'acétylène, soit de pratiquer l'oxychloration de l'éthylène.

Dans ces conditions, les principales voies actuellement industrialisées sont les suivantes :

- L'addition de l'acide chlorhydrique à l'acétylène, commercialisée pour la première fois en 1930.
- L'addition de chlore à l'éthylène, puis le craquage du dichloréthane formé en chlorure de vinyle et acide chlorhydrique, voie dont le développement date des années 1950.
- L'utilisation conjointe d'éthylène et d'acétylène, dans des schémas dits «balancés», de manière à éviter la sous-production d'acide chlorhydrique.
- L'oxychloration de l'éthylène, développée à partir de 1955, combinée éventuellement avec sa chloration dans des schémas dits intégrés.

II.1. LA PRODUCTION DE CHLORURE DE VINYLE PAR ADDITION D'ACIDE CHLORHYDRIQUE A L'ACETYLENE

Longtemps les seuls utilisés, les procédés d'obtention du chlorure de vinyle à partir d'acétylène ont l'avantage de la simplicité ; ils bénéficient donc d'investissements moins élevés, mais font appel par contre à une matière première hydrocarbonée beaucoup plus onéreuse. Ceci explique qu'ils aient été supplantés par les technologies employant l'éthylène et que dans la perspective d'une augmentation du prix du pétrole brut, un regain d'intérêt leur soit accordé, pour autant cependant que l'éthylène produit sur champ à partir d'éthane ne soit pas en définitive la solution économiquement la plus avantageuse.

II.1.1. Le principe

Il s'agit d'une simple addition exothermique de l'acide chlorhydrique à l'acétylène selon la réaction suivante :

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl \qquad \Delta H^{o}_{298} \simeq -100 \text{ kJ/mol}$$

La transformation a lieu en **phase gazeuse,** en présence d'un catalyseur supporté à base de **chlorure mercurique** en général, à une température comprise entre **100 et 170° C,** sous une pression de l'ordre de **0,3.10^6 Pa abs.** ; le support le plus usuel est le charbon actif, mais on peut également prendre du graphite, du silicate d'aluminium et de sodium, etc.

D'un point de vue cinétique, la vitesse de la réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs mis en œuvre. Elle suppose tout d'abord la formation d'un complexe π, par addition du chlorure mercurique à l'acétylène, puis la transformation en chlorure de chlorovinylmercure ; l'action de l'acide chlorhydrique permet ensuite de régénérer le chlorure mercurique et d'obtenir le chlorure de vinyle :

$$CH \equiv CH + HgCl_2 \rightleftarrows \begin{bmatrix} HC \equiv CH \\ \downarrow \\ Hg \\ Cl \diagup \;\; \diagdown Cl \end{bmatrix} \rightarrow \begin{matrix} Cl & & H \\ & C = C & \\ H & & HgCl \end{matrix} \xrightarrow{HCl} HgCl_2 + CH_2 = CHCl$$

L'évolution de la réaction, en lit fixe, au sein d'un tube réactionnel (diamètre = 5 cm, hauteur = 3 m) est caractérisée par le profil de température qui s'y établit. Celui-ci présente un point chaud, qui ne doit pas dépasser 200° C et se déplace au cours du temps dans le sens du courant gazeux, ce qui permet de mesurer le vieillissement du catalyseur. Un réglage convenable consiste, pour 3 m de haut, à assurer une durée de parcours supérieure à 200 h. Dans ces conditions, même aux conversions élevées, les rendements par rapport à l'acétylène et à l'acide chlorhydrique atteignent 98 % mole. La durée de vie du

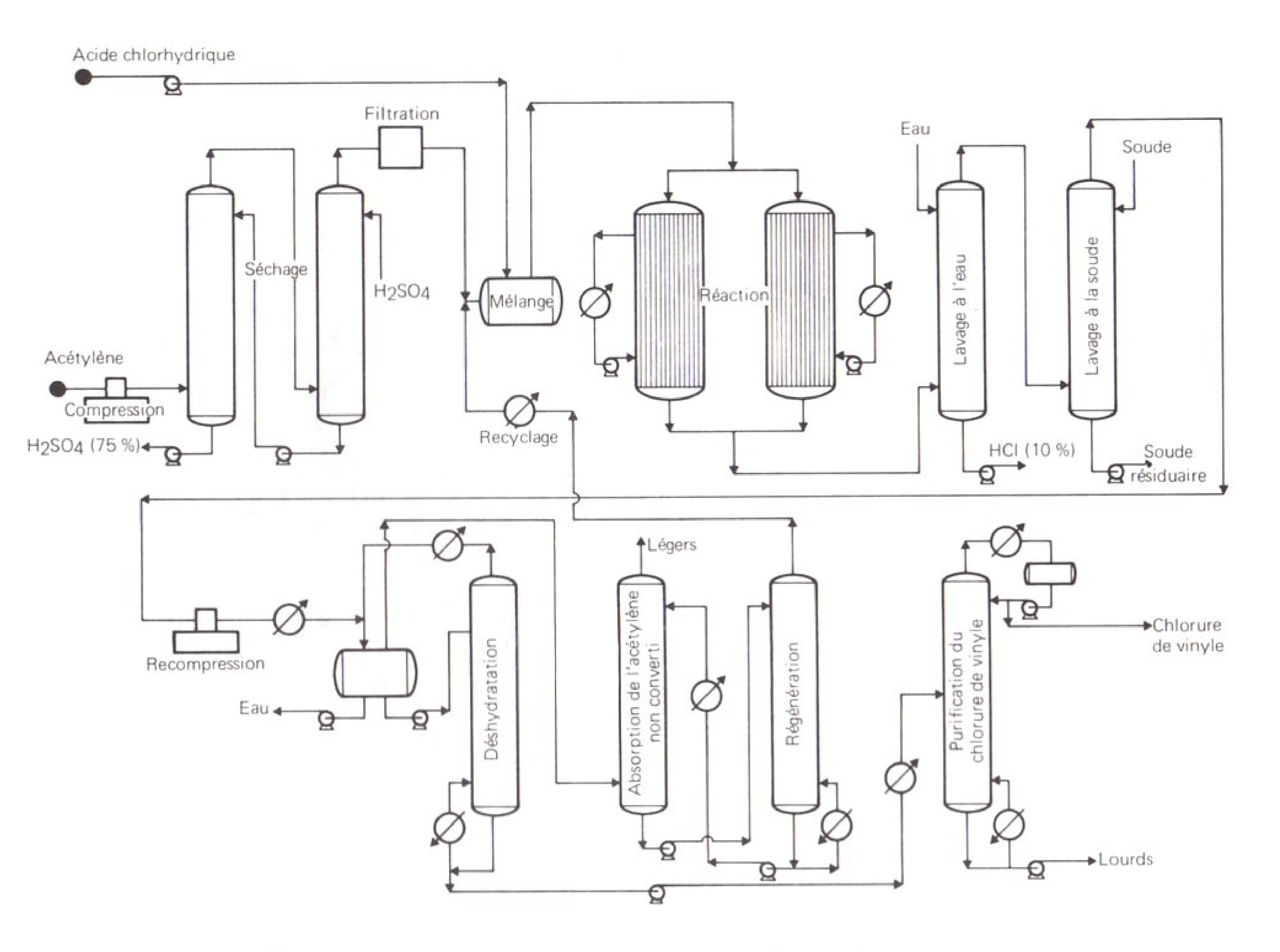


Fig. XI.3. Production de chlorure de vinyle par addition d'acide chlorhydrique à l'acétylène.

catalyseur est alors de l'ordre de 5 mois. Ce déplacement du point chaud traduit la sublimation progressive du chlorure mercurique et son entraînement dans les effluents gazeux qui se trouvent de ce fait pollués ainsi d'ailleurs que les rejets. Les pertes de mercure peuvent atteindre 0,5 à 0,6 kg/t de chlorure de vinyle produit, ce qui nécessite des traitements de récupération très élaborés pour éviter de polluer l'environnement.

Pour limiter ce phénomène, on a proposé d'opérer en lit fluidisé de façon à permettre une meilleure élimination des calories dégagées par la réaction et à obtenir ainsi un profil de température plus uniforme (**B.A.S.F., U.R.S.S.,** etc.). On a également envisagé d'opérer en phase liquide en présence d'un solvant (**Distillers, Knapsack, Shell,** etc.).

Les principaux sous-produits sont l'acétaldéhyde, formé à partir des traces d'eau présentes dans les réactifs, et le dichlorure d'éthylidène, obtenu par addition de l'acide chlorhydrique au chlorure de vinyle, selon la réaction suivante :

$$CH_2 = CHCl + HCl \rightarrow CH_3 - CHCl_2$$

II.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.3)

Le schéma de principe d'une unité industrielle se présente de la façon suivante :

— L'acétylène et l'acide chlorhydrique, en léger excès (de l'ordre de 10 % mole) afin d'éviter les polymérisations parasites, sont tout d'abord séchés, puis mélangés entre eux et au gaz de recyclage. A ce stade, la présence de traces de chlore peut être à l'origine de phénomènes à caractère explosif ; c'est éventuellement le risque encouru lorsque l'acide utilisé est préparé par action de l'hydrogène sec sur le chlore et que la conversion des réactifs n'est pas complète.

— Le mélange gazeux obtenu pénètre ensuite dans un ensemble de réacteurs multitubulaires disposés en parallèle, dont chaque faisceau peut comprendre de 1 500 à 2 000 tubes et dont les dimensions unitaires sont de l'ordre de 2 m de diamètre, 4 m de hauteur, pour une calandre contenant 1 500 tubes. L'évacuation des calories dégagées par la réaction s'obtient par circulation d'un fluide caloporteur, refroidi extérieurement par passage dans un échangeur.

— Les gaz sortant de la zone réactionnelle sont lavés à la soude et à l'eau pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique, puis comprimés sous $0{,}7.10^6$ Pa abs. et refroidis. Ils sont ainsi en majeure partie condensés ; l'eau résiduelle est alors séparée par décantation. Les gaz dissous dans la fraction organique sont libérés par entraînement à la vapeur par rebouillage à température modérée afin d'éviter la décomposition du chlorure de vinyle brut. Celui-ci est purifié par distillation à faible niveau thermique sous 0,4 à $0{,}5.10^6$ Pa abs. L'acétylène non converti, qui constitue l'essentiel des gaz récupérés, est épuré par absorption et entraînement à la vapeur avant d'être recyclé aux réacteurs. Toutes ces opérations s'effectuent en présence d'un inhibiteur de polymérisation.

Ce type de procédé déjà ancien a été développé et industrialisé par de nombreuses sociétés (**Allied, B.A.S.F., Distillers, Hoechst, Hüls, I.C.I., Lonza, Monsanto, Péchiney-Saint-Gobain, Shell, Solvay,** etc.) ; il utilise de l'acétylène pur concentré ; plus récemment, certaines techniques comme celle proposée par **Japan Gas Chemical** ont été mises au point pour valoriser l'acétylène dilué, tel celui issu par exemple directement d'un craquage d'essence légère.

II.2. LA PRODUCTION DE CHLORURE DE VINYLE PAR CHLORATION DE L'ETHYLENE ET CRAQUAGE DU DICHLORETHANE FORME

L'éthylène apparaît jusqu'à présent comme étant une matière première nettement moins chère que l'acétylène ; il est susceptible de le rester encore longtemps, même en cas d'augmentation éventuelle du prix du pétrole brut si, corrélativement, la chimie de gisement à partir de gaz de pétrole liquéfiés et d'éthane notamment, se développe au rythme prévu ; de ce fait, les voies les plus employées continueront de s'appuyer sur la chloration ou l'oxychloration de l'éthylène, seules ou le plus souvent associées dans des schémas intégrés, suivies pour chacune d'entre elles du craquage du dichloréthane produit.

Même en combinaison avec l'oxychloration (voir chapitre XI, paragraphes II.4 et II.5), la chloration de l'éthylène, comme le craquage du dichloréthane commun aux deux voies, constituent des étapes distinctes qu'il convient d'examiner séparément.

II.2.1. La fabrication du dichloréthane par chloration de l'éthylène

Le dichlo-1,2 éthane (d_4^{20} = 1,253, F = – 35,3° C, $E_{1,013}$ = 83,7° C) est, dans les conditions normales de température et de pression, un liquide incolore, volatil, mais stable.

II.2.1.1. Les conditions de son obtention

Il s'obtient surtout comme intermédiaire captif de la fabrication du chlorure de vinyle et, lorsqu'on met en œuvre la chloration de l'éthylène, il résulte de la réaction exothermique suivante :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -185 \text{ kJ/mol}$$

Cette transformation peut se réaliser en **phase liquide** ou **vapeur** et de façon sélective en présence de catalyseurs à base principalement de chlorures métalliques ; il s'agit alors de préférence de **chlorure ferrique** dans le premier cas et de **chlorure de calcium supporté**, ou encore de systèmes comportant des dérivés du plomb dans le second.

La plupart des procédés industrialisés opère en **milieu liquide,** à une température comprise entre **50 et 90° C** et sous faible pression **(0,3 à 0,5.10⁶ Pa abs.)** ; le niveau thermique de la réaction est fixé par le choix du mode de récupération du dichloréthane : 50 à 60° C si on le soutire à l'état liquide, 85 à 90° C s'il sort de la zone réactionnelle sous forme gazeuse.

L'interprétation actuellement admise sur les modalités de l'intervention du chlorure ferrique repose sur un mécanisme polaire, notamment sur l'aptitude qu'il a de polariser le chlore, à même alors d'attaquer la double liaison de l'éthylène :

$$FeCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows FeCl_4^- \ldots Cl^+$$

$$FeCl_4^- \ldots Cl^+ + CH_2 = CH_2 \rightarrow FeCl_3 + CH_2Cl - CH_2Cl$$

A plus haute température, le catalyseur intervient de façon radicalaire.

En phase liquide, le chlorure ferrique peut être ajouté au milieu, constitué surtout de dichloréthane, dans lequel sont injectés éthylène et chlore ; mais, dans certains cas, il est généré in-situ par action du chlore sur les parois du réacteur.

La conversion par passe des réactifs est très élevée, voisine de 100 %, et la sélectivité molaire également puisqu'elle atteint plus de 99 %, aussi bien par rapport à l'éthylène que vis-à-vis du chlore. Le principal sous-produit est le trichloro-1,1,2 éthane, mais, à plus haute température, il peut se former aussi divers chloroéthanes et chloroéthylènes. La présence d'oxygène dans le chlore de charge constitue alors une impureté intéressante, puisqu'elle inhibe les réactions radicalaires conduisant à ces dérivés et améliore de ce fait la sélectivité en dichloréthane.

II.2.1.2. Les réalisations industrielles (Fig. XI.4)

Dans les schémas d'unités les plus répandus, des gaz, riches en chlore et en éthylène, sont injectés dans un ensemble de réacteurs disposés en parallèle, au travers d'un milieu constitué de chlorure ferrique en solution dans du dichloréthane. L'évacuation des calories dégagées par la réaction et le contrôle de la température, ainsi que la dispersion des réactifs gazeux, s'obtient à l'aide d'une circulation forcée externe d'une fraction de ce milieu et de son passage dans des échangeurs.

— Lorsque la transformation se déroule aux environs de 50–60° C (Fig. XI.4 a), on opère avec un léger excès d'éthylène (de l'ordre de 5 % en mole). Le soutirage des produits s'effectue alors en phase mixte vers un séparateur gaz-liquide fonctionnant en atmosphère inerte (azote) pour limiter les risques d'explosion. Les gaz récupérés subissent un réajustement de leur composition par addition d'éthylène et sont dirigés sur un réacteur de finition, dont la production sert à alimenter en milieu réactionnel l'ensemble initial et la préparation de la solution de chlorure ferrique. La fraction liquide issue du séparateur

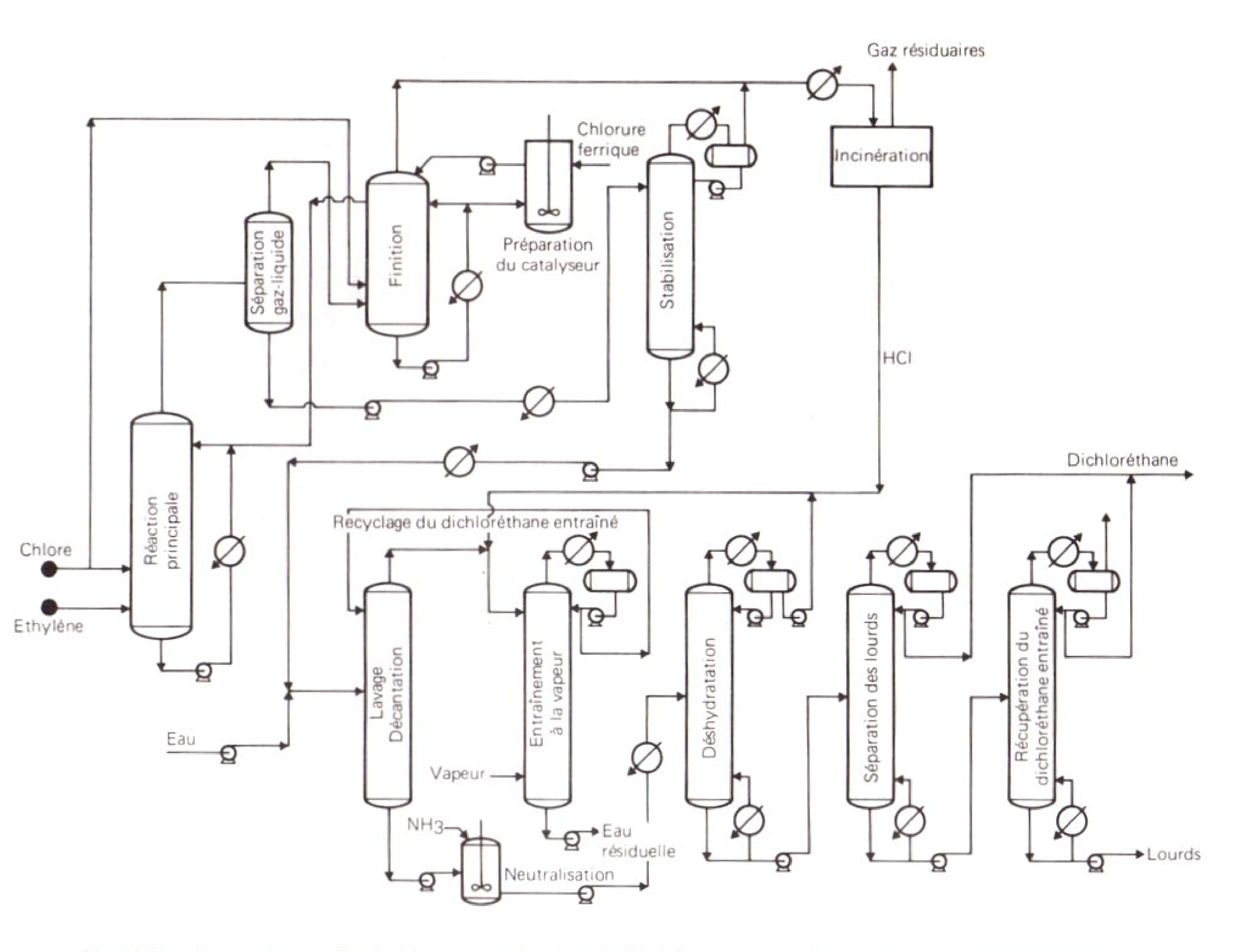


Fig. XI.4 a. Production de dichloréthane par chloration de l'éthylène, avec soutirage des effluents en phase mixte.

est, après réchauffement, stabilisée par distillation. Les divers gaz résiduels obtenus sont incinérés alors que le dichloréthane brut est purifié à 99,8 % poids ; pour ce faire, on commence par une addition d'eau destinée à faciliter la séparation du chlorure ferrique. Par décantation, on obtient en effet une couche aqueuse supérieure, à même d'être épurée des faibles quantités de dichloréthane dissoutes qu'elle contient, par entraînement à la vapeur et recyclage, et une couche organique inférieure riche en dichloréthane. Cette dernière phase est alors neutralisée à l'ammoniac, séchée par distillation hétéroazéotropique (≃ 15 plateaux réels), le dichloréthane recueilli en tête après décantation servant de reflux, et enfin équeutée (≃ 15 plateaux). Les produits lourds, constitués de trichloréthane, perchloréthane, chloréthylène et dichloréthane peuvent être séparés, et éventuellement valorisés comme solvants, par distillation sous vide (7 kPa abs., 20 plateaux).

— Lorsque la transformation a lieu vers 85–90° C (Fig. XI.4 b), c'est-à-dire à une température voisine du point d'ébullition du dichloréthane, les produits sont retirés du milieu réactionnel en phase vapeur. Cette manière de faire présente l'avantage d'éviter l'entraînement du catalyseur, de réaliser l'élimination des calories dégagées par la réaction

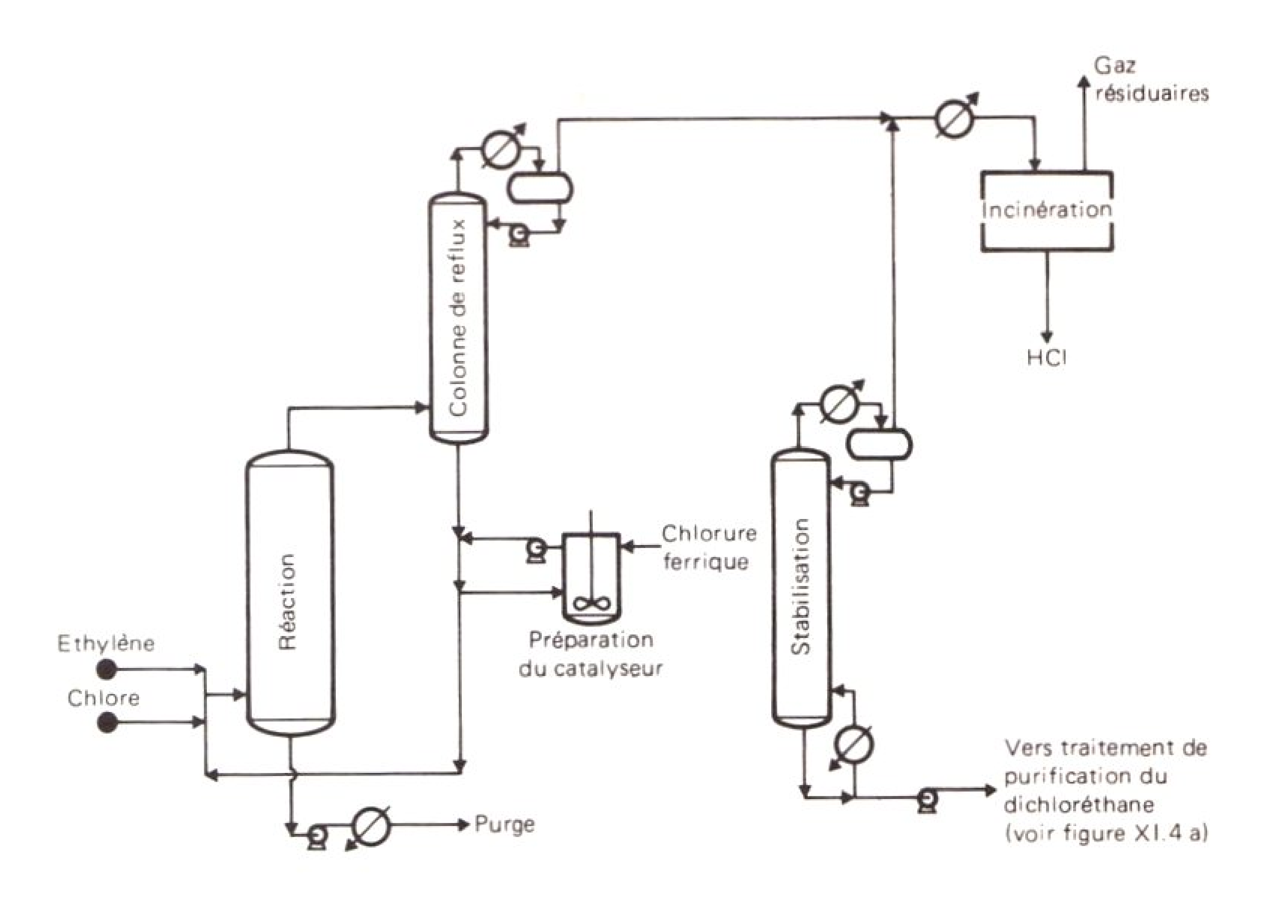


Fig. XI.4 b. Production de dichloréthane par chloration de l'éthylène, avec récupération des effluents en phase vapeur.

par vaporisation partielle et de simplifier considérablement le schéma de l'installation. Un inconvénient cependant est lié à la perte de rendement en dichloréthane de haute qualité, dont une partie (5 % poids) doit être purgée en même temps que le système catalytique. Dans ce cas, les réacteurs sont surmontés de colonnes de reflux à garnissages permettant de maintenir le volant de phase liquide nécessaire et par la même occasion de séparer et recycler les produits lourds, qui se retrouvent alors dans la purge que constitue le soutirage (75 à 80 % poids de dichloréthane). Le distillat est pour partie constitué de gaz résiduels qui sont incinérés et pour le reste de dichloréthane brut qui est stabilisé par distillation, la fraction gazeuse récupérée en tête étant jointe à la précédente.

Dans certains procédés en cours de dévelopement, on a proposé de retirer le chlorure ferrique par adsorption sur alumine ou charbon actif afin d'éviter des pertes trop importantes de produit. D'une manière générale, l'essentiel des équipements est en acier au carbone. Les principaux détenteurs de licence sont : **Dow, Ethyl, Goodrich, Hoechst, Hüls, Mitsui Toatsu, Monsanto, P.P.G., Rhône-Poulenc, Solvay, Stauffer, Toa Gosei, Tokuyama Soda, Toyo-Soda,** etc. **Diamond Alkali et Oronzo de Nora** ont développé dans les années 1970 un procédé de chloration d'éthylène dilué appelé **Dianor.**

Le dichloréthane est utilisé captivement à plus de 90 % pour la fabrication de chlorure de vinyle ; le reste entre dans la composition d'additifs antidétonants ou sert d'intermédiaire dans l'obtention d'amines et de solvants chlorés.

II.2.2. La production du chlorure de vinyle par craquage du dichloréthane

Autrefois, on pratiquait cette opération par la soude à chaud (à 6 % poids), vers 150° C, sous $1,0.10^6$ Pa abs., selon la réaction suivante :

$$CH_2Cl - CH_2Cl + NaOH \rightarrow CH_2 = CHCl + NaCl + H_2O$$

Actuellement, elle est réalisée **thermiquement** dans des tubes vides (procédés **Allied, B.A.S.F., B.P., Goodrich, Hoechst, Hüls, Knapsack, Kureha, P.P.G., Solvay, U.R.S.S.,** etc.) ou éventuellement remplis de catalyseurs (**S.B.A., U.R.S.S.,** etc.) et disposés dans un four.

II.2.2.1. Les conditions générales de la transformation

Il s'agit de mettre en œuvre la décomposition endothermique suivante :

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl \qquad \Delta H^o_{298} = + 70 \text{ kJ/mol}$$

Elle est possible, **à pression atmosphérique,** dès 300° C, mais sa vitesse ne devient significative qu'entre **400 et 550° C,** dans la mesure où la présence d'hydrocarbures n'oriente

pas la transformation vers la production d'éthylène. Elle obéit à un schéma réactionnel radicalaire en chaîne, dont la vitesse globale est d'ordre 1 par rapport au dichloréthane et qui se présenterait ainsi :

– *amorçage :*

$$ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow ClCH_2 - \dot{C}H_2 + Cl^{\bullet}$$

– *propagation :*

$$Cl^{\bullet} + ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow ClCH_2 - \dot{C}HCl + HCl$$

$$ClCH_2 - \dot{C}HCl \rightarrow CH_2 = \dot{C}HCl + Cl^{\bullet}$$

– *rupture :*

$$Cl^{\bullet} + ClCH_2 - \dot{C}H_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

Comme dans le vapocraquage, il apparaît un grand nombre de sous-produits : les uns proviennent de réactions consécutives de chloration du chlorure de vinyle et de ses dérivés obtenus par déshydrochloration (tri-, tétra- penta-chloréthane, perchloréthane, di-, tri-chloréthylène, perchloréthylène), les autres de l'hydrochloration du chlorure de vinyle (dichloro-1,1 éthane), d'autres encore de réactions de décomposition (acétylène, coke) ou de transformations d'impuretés initialement présentes (hydrocarbures : éthylène, butadiène, benzène, etc. ; dérivés chlorés : chloroprène, chlorures de méthyle et d'éthyle, chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc. ; hydrogène).

La transformation principale est favorisée par la présence de certains accélérateurs (chlore, brome, iode, tétrachlorure de carbone et dans une moindre mesure oxygène). Elle est par contre inhibée par des rupteurs de chaînes tels que les oléfines (éthylène, propylène, etc.).

D'une manière générale, les procédés industriels opèrent entre **500 et 550° C**, sous **2,5 à 3,0.10^6 Pa abs.**, en l'**absence de catalyseur**, avec la conversion par passe la plus élevée possible compatible avec un dépôt de carbone acceptable dans les tubes, c'est-à-dire de l'ordre de 50 à 60 % ; dans ces conditions, la sélectivité molaire dépasse 95 % et atteint même 99 %.

Les systèmes catalytiques proposés (charbon actif, chlorures métalliques, etc.) permettent d'effectuer la transformation à plus basse température ; leur faible durée de vie et les contraintes technologiques propres à leur mise en œuvre, notamment le manque à gagner dû à l'arrêt périodique des installations, ont empêché jusqu'à présent leur utilisation au stade industriel.

II.2.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.5)

Elle comporte tout d'abord le préchauffage et la vaporisation du dichloréthane d'appoint et de celui du recyclage aux environs de 215° C. Ce mélange est alors introduit dans

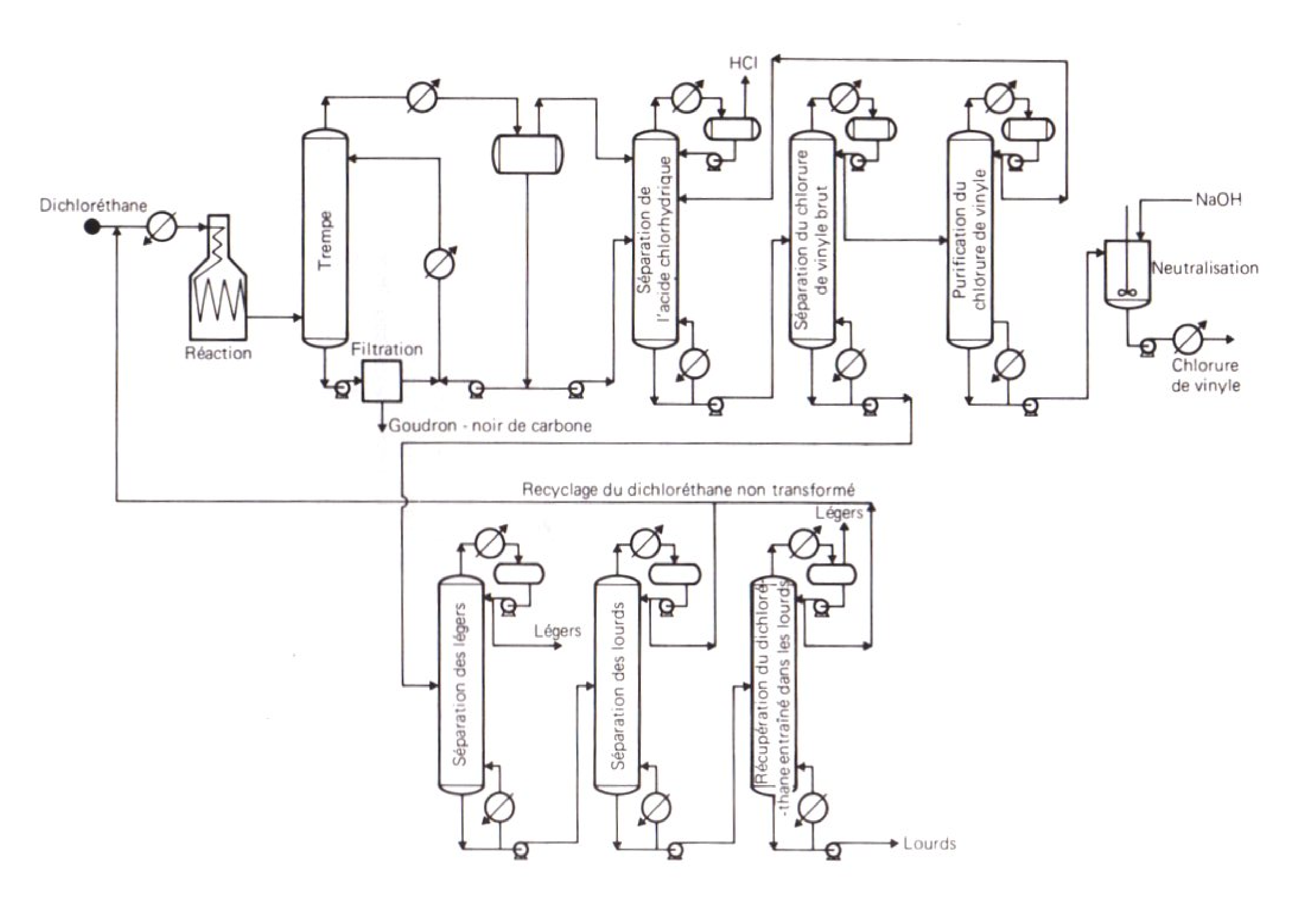


Fig. XI.5. Production du chlorure de vinyle par craquage du dichloréthane.

un ensemble de fours tubulaires disposés en parallèle, analogues dans leur principe de fonctionnement à ceux employés en vapocraquage ; ils comportent une zone de convection dans laquelle se fait la mise en température et une zone de radiation où se produit effectivement la réaction, et dans laquelle les tubes sont en acier fortement allié, étant donné le haut niveau thermique auquel ils sont portés par la radiation des parois réfractaires, chauffées au moyen de brûleurs le plus souvent à gaz naturel. Dès leur sortie, vers 500° C, les effluents sont trempés, pour éviter toute évolution ultérieure, par passage dans une tour où circule un contre-courant de produits condensés refroidis à 50° C ; leur température est ainsi ramenée aux environs de 200° C. Un refroidissement complémentaire permet de condenser la majeure partie du dichloréthane non transformé, dont une fraction est utilisée comme fluide de trempe, après élimination par filtration du coke et des goudrons.

Le reste, ainsi que les gaz résiduels, pénètrent alors dans une série de colonnes à distiller qui assurent successivement :

– La séparation de l'acide chlorhydrique sous-produit sous forme gazeuse (≃ 20 plateaux).

– La production de chlorure de vinyle brut (≃ 60 plateaux).

– La purification du chlorure de vinyle (≃ 15 plateaux), pour ramener de 500 à 10 ppm sa teneur en acide chlorhydrique, et sa neutralisation à la soude.

– La récupération du dichloréthane non transformé et son recyclage à partir de la fraction lourde issue de la production de chlorure de vinyle brut. Ceci nécessite :

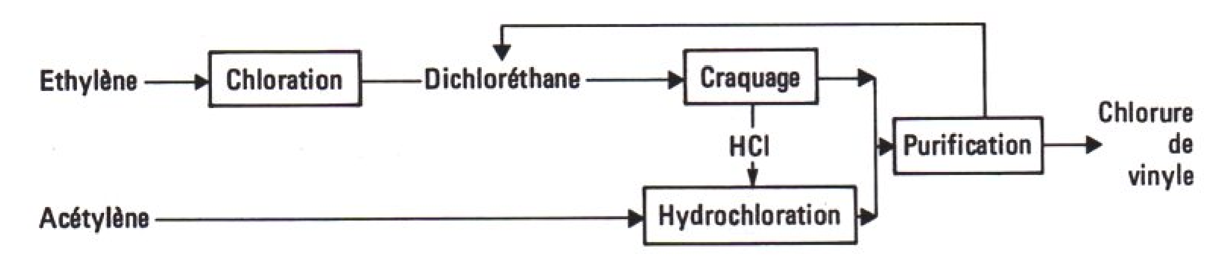
. un étêtage (70–75 plateaux) pour éliminer les légers,
. un équeutage en deux temps, à pression atmosphérique tout d'abord (20–25 plateaux) pour séparer l'essentiel du dichloréthane, puis sous vide (70 kPa abs., 25 plateaux), pour en récupérer le maximum, notamment sur les quantités entraînées avec les constituants les plus lourds, et améliorer ainsi le rendement global de la transformation.

II.3. LA PRODUCTION DE CHLORURE DE VINYLE CONJOINTEMENT A PARTIR D'ACETYLENE ET D'ETHYLENE DANS DES SCHEMAS OU PROCEDES DITS BALANCES

II.3.1. Les principales situations rencontrées industriellement

Pour éviter la sous-production d'acide chlorhydrique inhérente aux procédés partant d'éthylène seul, ou réalisant uniquement le craquage du dichloréthane, une méthode consiste à leur associer l'hydrochloration de l'acétylène. Dans ces conditions, selon la nature des réactifs disponibles, on est amené à considérer trois situations types schématisées de la façon suivante :

1. On dispose de quantités équimoléculaires d'éthylène et d'acétylène



Les réactions sont les suivantes :

– Hydrochloration de l'acétylène :

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$

– Chloration de l'éthylène :

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$$

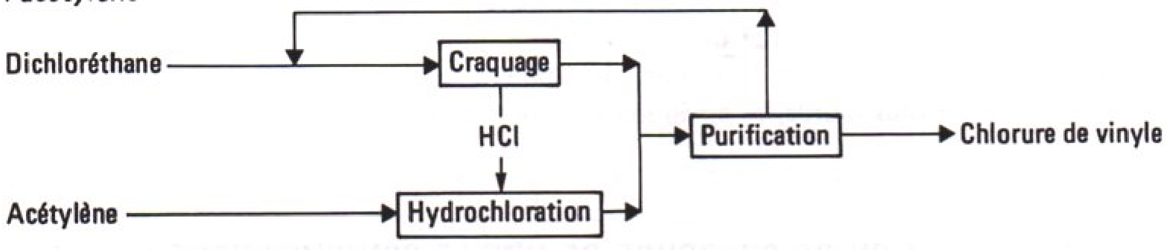
– Craquage du dichloréthane :

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2 = CHCl$$

soit globalement :

$$CH \equiv CH + CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow 2CH_2 = CHCl$$

2. Les réactifs accessibles en quantités équimoléculaires sont le dichloréthane et l'acétylène



Les réactions mises en jeu sont dans ce cas les suivantes :

– Hydrochloration de l'acétylène :

$$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2 = CHCl$$

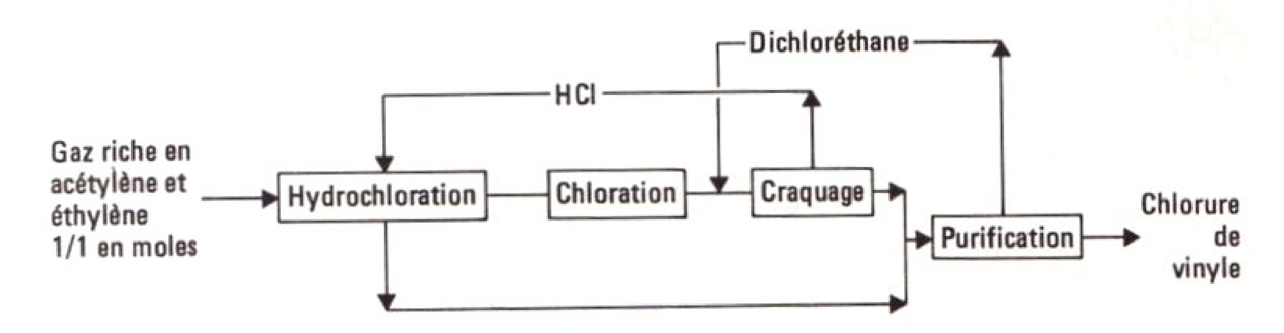
– Craquage du dichloréthane :

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2 = CHCl$$

soit globalement :

$$CH \equiv CH + CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow 2CH_2 = CHCl$$

3. On a à sa disposition un gaz ayant des teneurs en acétylène et éthylène en quantités équimoléculaires



Depuis longtemps, certaines sociétés, ayant des ressources à la fois en acétylène et en éthylène ou même en dichloréthane de différentes provenances, ont équilibré leur fabrication de chlorure de vinyle sans production nette d'acide chlorhydrique ; pour ce faire, elles ont opéré des schémas relevant des deux premiers types. Il s'agit par exemple de **Monsanto, Péchiney-Saint-Gobain, Union Carbide,** etc.

Bien qu'ils n'aient pas connu de développements industriels importants, des procédés ont par ailleurs été mis au point pour produire directement un mélange éthylène-acétylène de composition convenable et effectuer, selon un schéma du troisième type, la suite des opérations d'obtention du chlorure de vinyle sans séparation ni purification des constituants de l'effluent produit. Ces techniques sont notamment celles proposées par **S.B.A.** et surtout **Kureha.** Une telle méthode, qui utilise un mélange de gaz dilué, évite les fractionnements coûteux de l'acétylène et de l'éthylène et les remplacent par ceux plus faciles du chlorure de vinyle et du dichloréthane.

II.3.2. Le procédé Kureha

Dans sa version originale, ce procédé opère sur naphta dont le craquage est réalisé par injection dans un milieu chaud, obtenu par combustion à l'oxygène en présence de vapeur d'eau de ce même naphta.

Les développements technologiques plus récents, effectués conjointement avec **Union Carbide et Chiyoda,** permettent de réaliser la transformation de pétrole brut dans un réacteur dont le fonctionnement peut être orienté soit vers la production préférentielle d'éthylène (voir chapitre II, paragraphe I.3.4.), soit vers celle d'un mélange acétylène-éthylène dans un rapport molaire proche de 1 (voir chapitre V, paragraphe IV.2). Cette dernière possibilité est mise à profit pour l'obtention de chlorure de vinyle monomère dans un procédé (Fig. XI.6) dont les principales étapes sont les suivantes :

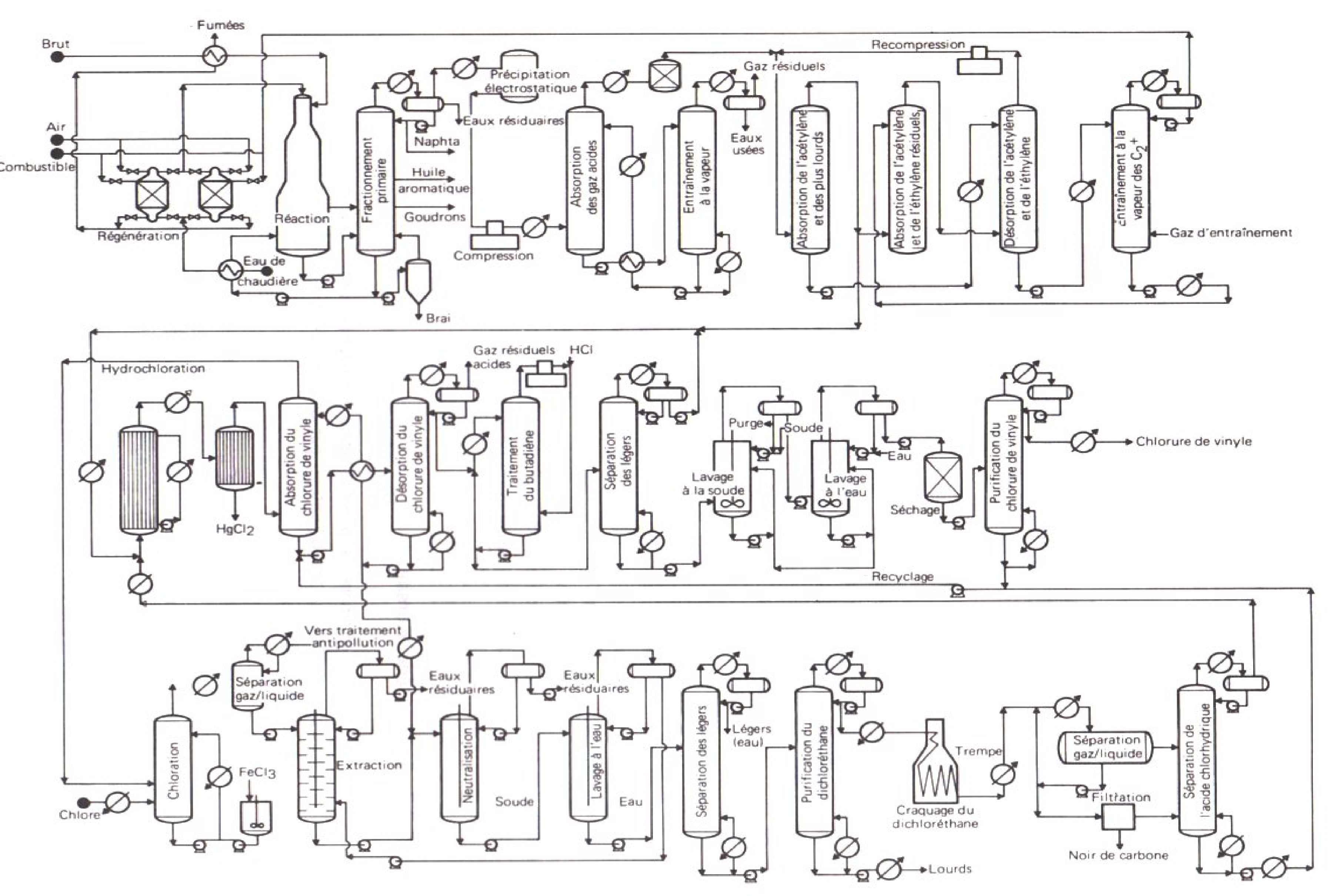


Fig. XI.6. Production de chlorure de vinyle à partir de pétrole brut. Procédé Kureha.

— **Craquage du brut**, en présence de **vapeur d'eau** surchauffée à **2 000° C**, avec formation, outre l'acétylène et l'éthylène, de divers coproduits (gaz combustible, propylène, benzène, naphtalène, goudrons, brais, etc.) ; cette opération est suivie d'une trempe et d'un fractionnement primaire.

— **Traitement de la fraction gazeuse**, comportant successivement :

. l'élimination des particules solides,
. la compression sous 0,6 à $0{,}7.10^6$ Pa abs.,
. le refroidissement à − 20° C, fournissant un condensat constitué surtout de benzène,
. la séparation des gaz acides (CO_2 et H_2S) par absorption en présence de carbonates alcalins, avec régénération par entraînement à la vapeur,
. le séchage,
. le fractionnement des C_3^+, par absorption primaire à l'aide de kérosène, et la récupération de l'acétylène et de l'éthylène entraînés, par absorption secondaire au moyen de solvant frais ; la régénération de l'absorbant s'obtient par entraînement à la vapeur.

— **Hydrochloration du mélange acétylène-éthylène**, en présence de **chlorure mercurique supporté** sur charbon actif, vers **120–170° C**, à l'aide d'acide chlorhydrique de recyclage injecté à 96–98 % de la stœchiométrie. Le contrôle de la réaction est facilité par la dilution du gaz qui, par échauffement, absorbe une grande partie de la chaleur dégagée, bien qu'on opère cependant sous pression pour amener le niveau de pression partielle de l'acétylène à $0{,}6.10^6$ Pa environ. Après refroidissement et filtration, le chlorure de vinyle formé est absorbé dans un courant de dichloréthane froid, puis libéré par entraînement à la vapeur dans un équipement dimensionné pour traiter également le produit brut provenant de l'étape de craquage ultérieure.

— **Addition de chlore à l'éthylène résiduel** contenu dans l'effluent issu de l'absorption du chlorure de vinyle, par passage au travers d'une **solution de chlorure ferrique** dans du dichloréthane. La température est maintenue à **50–70° C**, la pression à **$0{,}4$–$0{,}5.10^6$ Pa abs.** Le chlore est injecté en quantités sous-stœchiométriques par rapport à l'éthylène (96 à 98 %) afin d'éliminer les risques de réactions explosives dues à la présence d'hydrogène. Le dichloréthane produit est débarrassé du catalyseur par extraction à l'eau ; additionné de celui employé comme solvant dans l'étape précédente, il est alors neutralisé à la soude, filtré, lavé à l'eau, séparé des constituants légers (notamment l'eau) et des lourds par distillation aézotropique ou classique.

— **Craquage du dichloréthane** préchauffé, vers **450–550° C**, sous **$1{,}5.10^6$ Pa abs.**, suivi d'une trempe, tout d'abord indirecte assurant la génération de vapeur puis directe par injection en ligne de produit froid, et de la séparation par distillation de l'acide chlorhydrique coproduit recyclé alors à l'étape d'hydrochloration de l'acétylène.

— **Purification du chlorure de vinyle brut** issu du craquage et de l'hydrochloration, comportant l'abaissement à 5 ppm environ de la teneur en butadiène au moyen d'un contre-courant liquide/liquide d'acide chlorhydrique, la séparation par distillation

des produits légers retournés à l'hydrochloration, puis une neutralisation à la soude diluée, un lavage à l'eau, un séchage sur tamis moléculaires et enfin l'élimination des composés lourds par distillation.

— **Traitement des gaz résiduaires** provenant des étapes d'hydrochloration et de chloration qui, ne contenant pratiquement plus d'acétylène et d'éthylène, mais riches en hydrogène et méthane, peuvent servir de combustible dans les fours de craquage du brut et du dichloréthane, pour autant qu'ils aient été au préalable débarrassés par absorption au moyen de kérosène des composés chlorés qu'ils contiennent.

II.4. LA PRODUCTION DE CHLORURE DE VINYLE PAR OXYCHLORATION

Les procédés balancés, qui conjuguent l'hydrochloration et la chloration, apportent une solution au problème de la sous-production d'acide chlorhydrique. Dans la mesure où ils intègrent la fabrication d'acétylène soit à partir d'énergie bon marché (par exemple électricité d'origine nucléaire), soit en opérant sur des effluents dilués (procédé Kureha), ils peuvent apparaître économiquement séduisants. En fait, leur investissement est élevé, leur fonctionnement parfois délicat, la valorisation des nombreux sous-produits aléatoire, etc.

Une autre solution, proposée depuis longtemps, consiste à retransformer l'acide chlorhydrique en chlore selon la technique **Deacon**, qui peut alors être améliorée et insérée dans le schéma de l'installation (variante envisagée notamment par **Shell**). Mais au cours des deux dernières décennies, se sont développés également de nombreux procédés d'oxychloration directe de l'éthylène permettant de réaliser in-situ une telle opération ; ils sont à l'origine de la construction de la plupart des unités de grandes tailles actuellement en fonctionnement dans le monde.

II.4.1. Les procédés intégrant la retransformation de l'acide chlorhydrique en chlore

L'acide chlorhydrique produit lors du craquage du dichloréthane peut être transformé en chlore par électrolyse. **Bayer, De Nora, Dow, Hoechst-Uhde,** etc., par exemple, utilisent une technique de ce type.

Mais la méthode proposée plus généralement fait appel à l'oxydation catalytique de l'acide chlorhydrique selon la réaction globale suivante :

$$2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -57 \text{ kJ/mol}$$

Cette transformation, exothermique, a été mise en œuvre industriellement par les deux principales technologies suivantes :

– La plus ancienne, celle de **Deacon**, repose sur l'emploi d'un catalyseur à base de chlorure de cuivre. Malgré diverses améliorations, apportées notamment par **Shell**, elle n'a donné lieu qu'à la construction d'une seule unité, actuellement arrêtée, aux Etats-Unis.

– La plus récente, celle du procédé **Kel-Chlor** développé conjointement par **Pullman-Kellog et Du Pont**, réalise la transformation au moyen d'oxydes d'azote en milieu acide sulfurique sur la base du schéma réactionnel principal suivant :

$$NO_2 + 2HCl \rightleftarrows NO + Cl_2 + H_2O$$

$$NO + 1/2\,O_2 \rightleftarrows NO_2$$

Cette technique a subi elle-même divers perfectionnements. Dans sa version initiale, dite Kel-Chlor I, elle est industriellement pratiquée par Du Pont à Corpus Christi (Texas) depuis 1974.

L'intégration à une unité d'obtention de chlorure de vinyle est surtout le fait de Shell (Fig. XI.7) qui a mis au point un catalyseur plus actif que les systèmes anciens en déposant sur un support le **chlorure de cuivre** additionné de chlorures de **terres rares.** A l'origine, il fallait pour compenser le manque d'activité opérer vers 500° C, température défavorable sur le plan thermodynamique et posant par ailleurs des problèmes de résistance des matériaux à la corrosion. L'emploi d'ajouts a permis de ramener le niveau thermique vers 350–400° C, avec une conversion par passe de 75 %. La mise en œuvre technologique du catalyseur peut s'effectuer en lit fixe ou fluidisé. Etant donné l'exothermicité de la réaction, il apparaît dans le premier cas des points chauds avec risques de sublimation des éléments actifs du système catalytique ; dans le second, la meilleure homogénéisation de la température élimine cet inconvénient, mais l'isothermicité est un élément défavorable à l'évolution recherchée. Shell a cependant choisi le **lit fluidisé** et son procédé fonctionne vers **365° C**, sous **0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.**

Le schéma de la figure XI.7 fournit un aperçu d'une unité Deacon-Shell. L'acide chlorhydrique non transformé est extrait à l'eau, récupéré par entraînement à la vapeur et recyclé. Le chlore est séché par de l'acide sulfurique.

II.4.2. Les procédés d'oxychloration

Ils réalisent l'oxydation de l'acide chlorhydrique in-situ. Leur principe est analogue à celui mis en œuvre dans l'obtention de phénol à partir de benzène selon le procédé Hooker-Raschig (voir chapitre X, paragraphe I.3).

La première unité industrielle d'oxychloration de l'éthylène a été construite par **Dow** aux Etats-Unis en 1955.

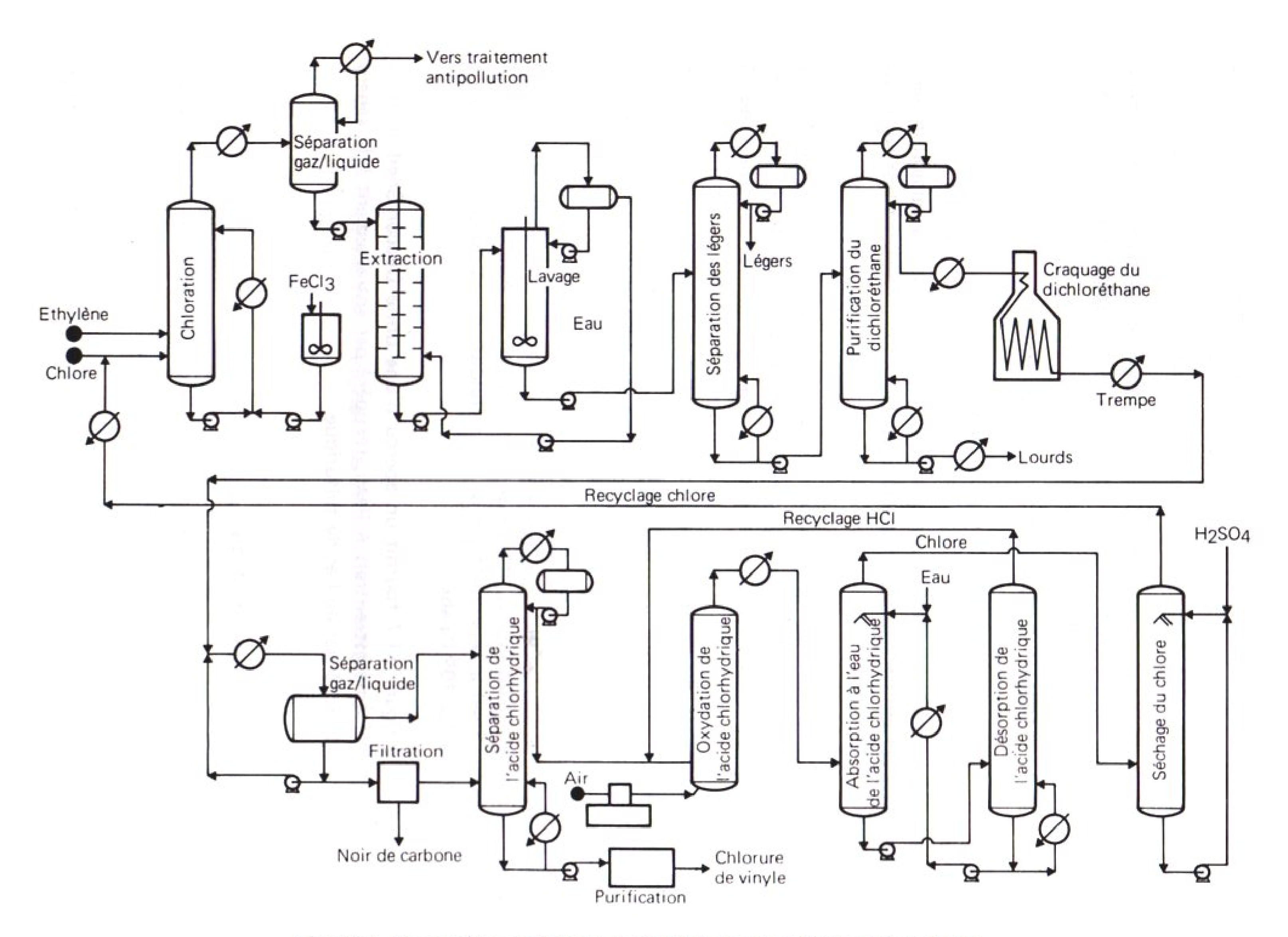


Fig. XI.7. Production de chlorure de vinyle à partir d'éthylène et de chlore, intégrant l'oxydation Deacon de l'acide chlorhydrique sous-produit.

II.4.2.1. Les conditions générales de la transformation

La réaction principale mise en œuvre répond à l'équation globale suivante :

$$CH_2 = CH_2 + 2HCl + 1/2\ O_2 \rightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + H_2O$$

$$\Delta H^{o}_{298} - 240\ kJ/mol$$

Très exothermique, elle se déroule normalement vers **300–350° C**, sous **0,1 à 0,3. 10^6 Pa abs.** Mais à ce niveau de température, elle s'accompagne de la formation d'un grand nombre de sous-produits : chlorure d'éthyle (dès 250° C), chlorure de vinyle, dichloro-1,2 éthylène, dichloro-1,1 éthane, trichloro-1,1,2 éthylène, trichloro-1,1,2 éthane, chloral, perchloréthylène, chlorure de vinylidène, gaz carbonique, oxyde de carbone, etc. ; les impuretés contenues dans l'éthylène, l'éthane notamment, fournissent de leur côté dès 300° C : chlorures de méthyle et de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc. Au total, l'exothermicité de la transformation est encore plus élevée puisqu'elle atteint près de 260 kJ/mol.

Afin d'opérer à plus basse température et améliorer la sélectivité, on utilise des catalyseurs à base de **chlorures de cuivre.** Le mécanisme de leur intervention peut s'expliquer par la formation avec l'éthylène d'un complexe, susceptible ensuite de se transformer en dichloréthane. Dans ces conditions, le schéma réactionnel le plus souvent admis se présente ainsi :

$$CH_2 = CH_2 + 2CuCl_2 \rightarrow \underset{\diagdown\ Cl^+\ \diagup}{CH_2 - CH_2} + Cu_2Cl_3^- \rightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + 2CuCl$$

$$2CuCl + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO.CuCl_2$$

$$CuO.CuCl_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

De nombreuses formulations catalytiques ont été proposées pour accroître les performances du chlorure cuivrique, seule phase active développée au stade industriel. Ainsi, d'autres chlorures métalliques lui sont associés (potassium, terres rares, etc.) afin d'augmenter la sélectivité de la réaction, diminuer la volatilité des composés du cuivre, prolonger la durée de vie du catalyseur, etc. ; les supports sont également très variés, en général à base d'alumine, mais également de kieselguhr, silico-alumines ou terres de diatomées.

La transformation peut s'effectuer en présence d'**air ou d'oxygène.** Dans les deux cas, il s'agit d'éviter l'oxydation directe de l'hydrocarbure et pour ce faire d'admettre un excès soit d'acide chlorhydrique, soit d'éthylène. En fait, la seconde solution apparaît préférable, parce que génératrice de plus faibles quantités de sous-produits du fait de l'augmentation de la température, paramètre auquel les réactions impliquant HCl sont plus sensibles.

En pratique, avec l'air on maintient un faible excès à la fois d'éthylène et d'oxydant de façon à assurer une conversion élevée de l'acide chlorhydrique (96–99 %), celle de l'hydrocarbure devant être elle-même très poussée (94–99 %) afin de minimiser les pertes de matière première dans les gaz résiduels. Quant à la sélectivité molaire en dichloréthane, elle atteint 93–96 %.

L'emploi d'oxygène facilite la réalisation de ces performances. Tout d'abord, on peut opérer à un niveau thermique plus bas, ce qui réduit la vitesse de formation des sous-produits. Par ailleurs, il est possible d'utiliser un large excès d'éthylène dont on limite la conversion, mais qui est susceptible d'être aisément séparé et recyclé. Les seules pertes sont celles de la purge, rendue nécessaire pour éviter l'accumulation d'inertes (oxydes de carbone, azote, argon, hydrocarbures, etc.) dans la boucle de synthèse, et qui représente entre 1 et 5 % de celle constituée par les gaz résiduels d'un traitement à l'air.

II.4.2.2. La mise en œuvre industrielle

A l'heure actuelle, la totalité des unités industrielles opère en phase vapeur, bien que certains développements aient été menés pour réaliser l'oxychloration de l'éthylène **en phase liquide**, notamment par **Kellog**. La transformation dans ce cas est effectuée vers **170–185° C**, sous **1,5 à 2,0.10^6 Pa abs.**, en présence d'un système catalytique à base de **chlorures cuivreux et cuivrique promus**, avec un contrôle plus efficace de la température par vaporisation d'une partie du milieu réactionnel et des performances plus élevées, mais des problèmes de corrosion acide plus délicats à résoudre.

Parmi les nombreuses technologies commerciales qui procèdent à la transformation de l'éthylène en phase vapeur, il faut distinguer, selon le mode de mise en œuvre du catalyseur et la nature de l'oxydant utilisé, les principales solutions suivantes :

– **Réacteur à lit fixe** employant comme réactif :

. **l'air** : procédés **Dow, Ethyl, I.C.I., Solvay, Stauffer, Tokuyama Soda, Toyo Soda, Vulcan**, etc.

. l'**oxygène** : procédés **Stauffer**, etc.

– **Réacteur à lit fluidisé** utilisant :

. **l'air** : procédés **Allied, Goodrich, Hoechst, Monsanto, Rhône-Poulenc, Tokuyama Soda**, etc.

. l'**oxygène** : procédés **Goodrich, Mitsui Toatsu, Monsanto, Pittsburg Plate Glass**, etc.

a) Les technologies en lit fluidisé (Fig. XI.8)

Les réacteurs employés dans ce type de procédé sont des cylindres verticaux en acier fortement allié, équipés de serpentins internes noyés dans la masse du catalyseur, à même de permettre l'évacuation des calories dégagées par la réaction, en assurant la production

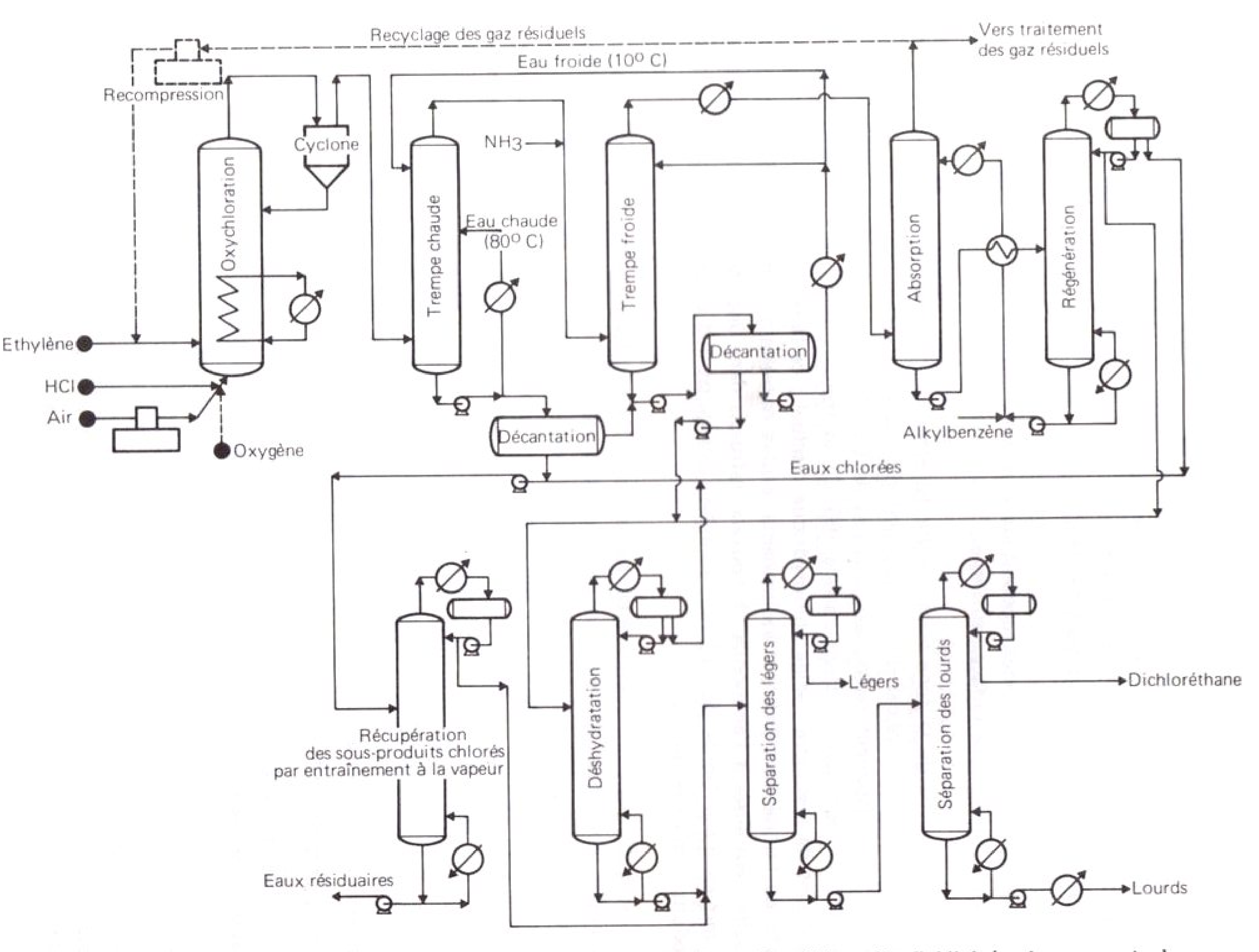


Fig. XI.8. Production de dichloréthane par oxychloration de l'éthylène. Procédés en lits fluidisés (— air, --- oxygène).

de vapeur soit directement sur une circulation d'eau de chaudière, soit indirectement par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur. La fluidisation est assurée par les réactifs eux-mêmes, de charge ou de recyclage, notamment par l'air préalablement comprimé.

L'avantage du lit fluidisé est de favoriser l'homogénéisation du niveau thermique au sein du système catalytique, aux environs de **220–230° C** (sous **0,2 à 0,5.10^6 Pa abs.**), et d'éviter l'apparition de points chauds propices à la sublimation des phases actives et à un vieillissement prématuré du catalyseur.

Dans le cas des procédés reposant sur l'emploi d'air, le schéma de principe de l'installation se présente de la façon suivante :

– En sortie de la zone réactionnelle, les effluents gazeux sont tout d'abord débarrassés des particules solides qu'ils entraînent par passage dans un cyclone ; puis il subissent un refroidissement rapide aux environs de 90° C dans une tour de trempe utilisant une double recirculation d'eau chaude (80° C) et froide (10° C), dont la fonction est également de dissoudre l'acide chlorhydrique résiduel ; ce faisant, on limite la corrosion acide de l'unité au nombre d'équipements le plus restreint possible. Les effluents sont ensuite neutralisés à l'ammoniac, à nouveau refroidis dans une seconde tour de trempe au moyen d'eau froide (10° C) qui, en milieu alcalin, permet de récupérer certains sous-produits comme le chloral.

– Les fractions liquides obtenues au cours de ces deux trempes successives sont décantées séparément. Il se forme à chaque fois deux phases : l'une organique, l'autre aqueuse. Les premières, riches en dichloréthane, sont réunies et dirigées sur l'étape de purification. Les secondes sont soit traitées par entraînement à la vapeur pour récupérer les composés chlorés dissous, soit recirculées après refroidissement comme fluide de trempe.

– La fraction gazeuse résiduelle contient une teneur encore appréciable de dichloréthane. On le récupère sur un effluent préalablement refroidi par absorption dans un solvant (alkylbenzène) et régénération par entraînement à la vapeur par rebouillage. Les gaz restant sont incinérés et les fumées débarrassées de l'acide chlorhydrique formé par lavage à la soude diluée.

– Le dichloréthane brut est alors purifié ; tout d'abord, il est déshydraté par distillation hétéroazéotropique (10 plateaux) : le dichloréthane forme en effet avec l'eau un azéotrope ($E_{1,013}$ = 72,3° C, teneur en eau (% poids) = 9,2) qui, par décantation, fournit une phase organique servant de reflux et une phase aqueuse jointe à celle issue de la trempe chaude. Puis on le débarrasse des constituants légers (dichlorure d'éthylène, dichloréthylène, trichloréthylène, etc.) et lourds (trichloro-1,1,2 éthane, pentachloréthane, perchloréthylène, etc.) dans deux colonnes à distiller comportant chacune de 45 à 55 plateaux réels. Au cours de cette opération, on obtient une faible production de dichloréthane qui forme avec le trichloréthylène un azéotrope ($E_{1,013}$ = 82,1° C, teneur en dichloréthane (% poids) = 56,5).

Dans le cas des procédés utilisant l'oxygène comme réactif, les seules modifications au schéma de principe de l'installation portent sur le recyclage des gaz résiduels issus de l'absorbeur qui, riches en éthylène non transformé ou excédentaire, sont pour l'essentiel recomprimés et renvoyés à la zone réactionnelle.

b) Les technologies en lit fixe (Fig. XI.9)

Les réacteurs utilisés dans ce cas sont du type multitubulaire avec circulation de fluide caloporteur côté calandre, afin d'évacuer les calories dégagées par la réaction et assurer la production de vapeur. Les tubes verticaux doivent être remplis de façon uniforme par le catalyseur dans le but d'obtenir pour chacun d'eux des pertes de charge, débits et temps de contact comparables, ce qui évite l'apparition d'une hétérogénéité dans les niveaux thermiques, un abaissement global de la sélectivité, un vieillissement accéléré du système catalytique. D'une manière générale, le contrôle de la température est plus délicat que dans les réacteurs à lits fluidisés. Pour faciliter cette opération et éviter la formation de points chauds, on peut recourir à diverses solutions :

— Diminution de l'activité volumique du catalyseur en le diluant au moyen d'un solide inerte.

— Réalisation d'un gradient de concentration en phase active (chlorure cuivrique) lors du remplissage.

— Limitation de l'avancement de la réaction en utilisant plusieurs réacteurs disposés en série, garnis de catalyseur à teneurs croissantes en chlorure cuivrique, alimentés en parallèle par de l'air ou de l'oxygène.

Par ailleurs, les conditions opératoires sont plus sévères : le plus souvent, température et pression sont ainsi plus élevées **(230 à 300° C, 0,3 à 1,5.10^{6} Pa abs.).** Il en résulte des problèmes de corrosion accrus qui nécessitent l'emploi de tubes en aciers fortement alliés ou en Inconel et des boîtes de distribution plaquées en nickel, alors que la calandre reste en acier au carbone.

L'utilisation de réacteurs en série constitue la solution la plus répandue industriellement. Elle intervient dans un schéma d'installation qui, dans son principe et dans le cas de l'air, comprend, outre le compresseur d'appoint, les principales étapes suivantes :

— La trempe des effluents gazeux issus de la zone réactionnelle dans une tour pourvue d'une recirculation d'eau prérefroidie, additivée d'ammoniac destiné à permettre l'absorption du chloral. La fraction liquide soutirée est pour l'essentiel recirculée et en partie décantée afin de récupérer le dichloréthane également entraîné.

— Le refroidissement complémentaire de la fraction gazeuse sortant de la tour de trempe et sa condensation partielle, par passage dans des échangeurs de chaleur. Cette opération est complétée d'une séparation gaz-liquide, puis de la décantation du condensat

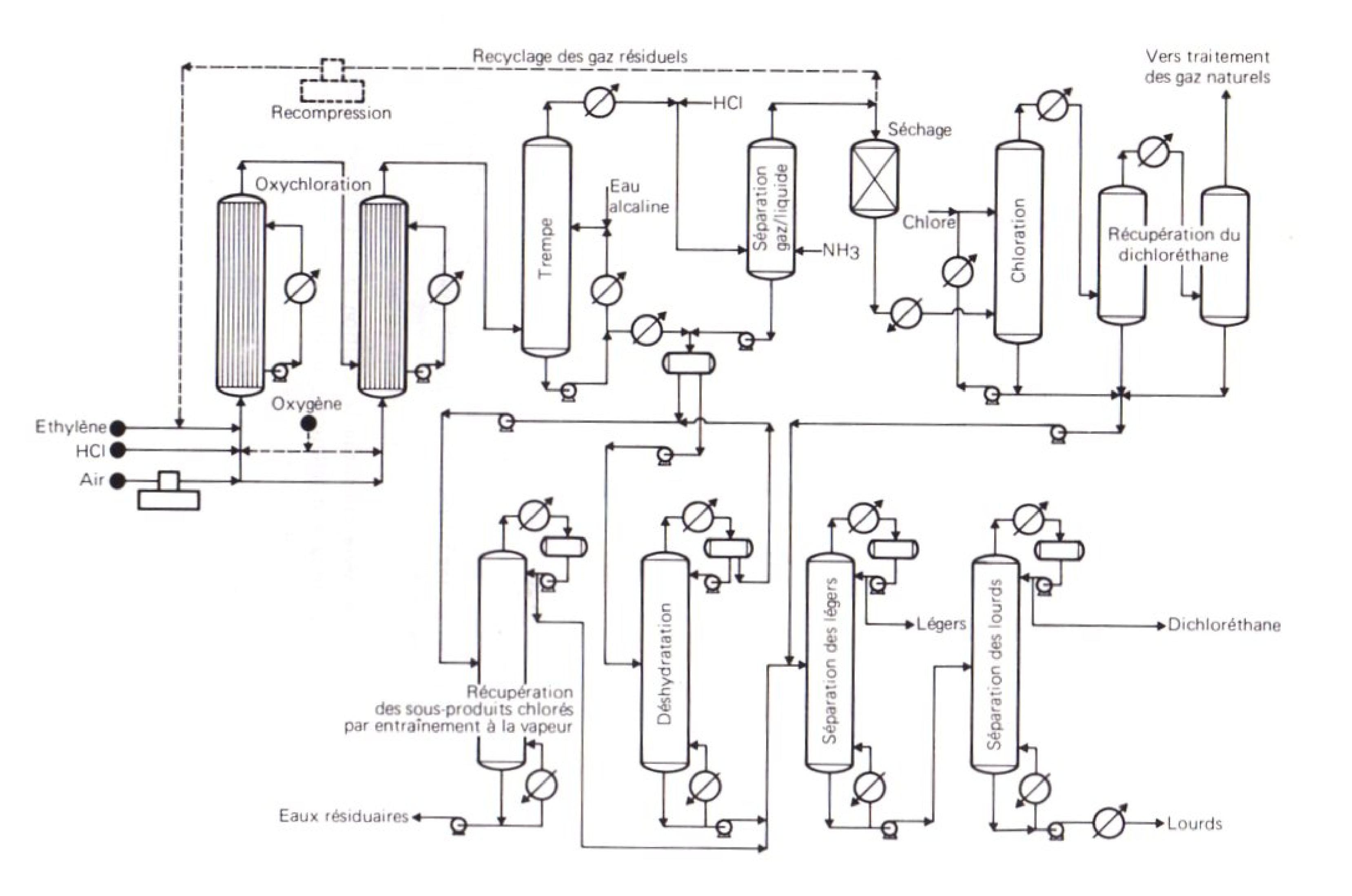


Fig. XI.9. Production de dichloréthane par oxychloration de l'éthylène. Procédés en lits fixes (— air, --- oxygène).

préalablement neutralisé à l'ammoniac. La phase aqueuse ainsi obtenue est réunie à celle provenant de la trempe ; la phase organique, riche en dichloréthane, est dirigée sur l'étape de purification analogue à celle déjà décrite pour les technologies opérant en lits fluidisés.

— Le traitement des gaz résiduels, comportant tout d'abord un séchage, puis la transformation de l'éthylène en excès qu'ils contiennent par chloration. Cette réaction se déroule en présence de dichloréthane comme solvant, dans un réacteur équipé d'une circulation externe du milieu au travers d'un échangeur, afin d'assurer l'évacuation des calories dégagées et le contrôle de la température. Le dichloréthane entraîné en phase gazeuse est récupéré par refroidissements étagés jusqu'à − 25° C, au moyen d'une série d'équipements comportant en alternance échangeurs de chaleur et ballons séparateurs. Le reste des gaz est incinéré et les fumées traitées avant d'être rejetées à l'atmosphère, afin de les débarrasser de l'acide chlorhydrique formé au cours de cette opération.

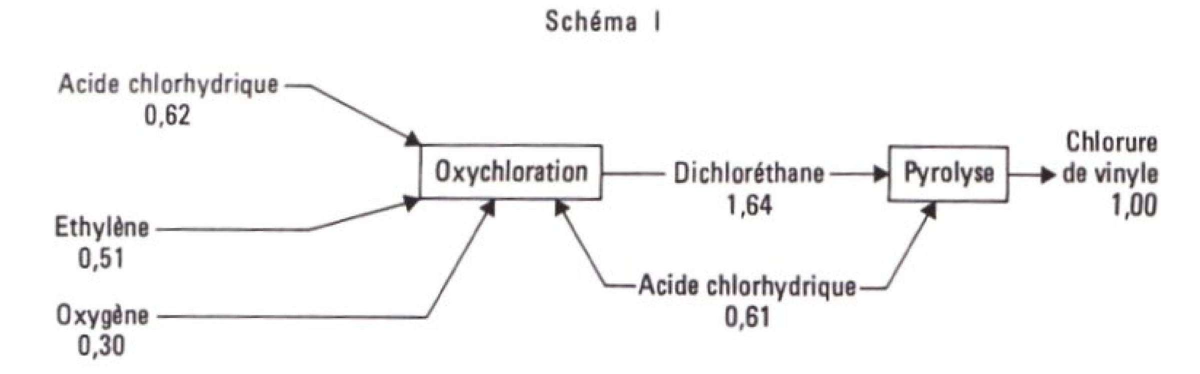
Dans le cas des installations opérant en présence d'oxygène, le schéma de principe est sensiblement le même. Il diffère par le recyclage, après recompression, d'une fraction importante de l'effluent sortant du séparateur gaz/liquide qui suit la trempe ; étant donné le large excédent d'éthylène employé dans ce type d'unité, le gaz naturel est en effet très riche en hydrocarbure non transformé et contient très peu d'inertes.

II.4.2.3. Les schémas intégrés

Leur intérêt est de permettre de répondre aux différentes situations suivantes :

1. La seule matière première chlorée disponible est l'acide chlorhydrique (schéma I). L'oxychloration, comme la chloration, aboutit à la production de dichloréthane qui, par pyrolyse, génère de l'acide chlorhydrique ; son recyclage à l'étape de transformation de l'éthylène permet d'optimiser l'appoint nécessaire, comme le montrent le schéma et le bilan pondéral suivants :

Schéma I

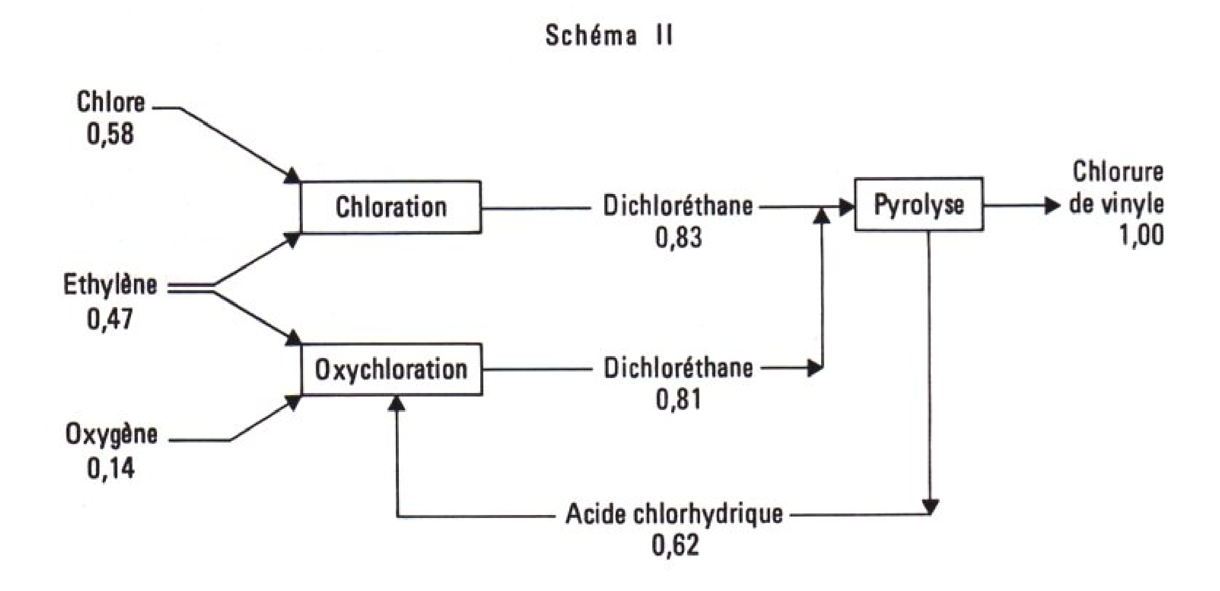


Une telle situation est caractéristique de producteurs ne disposant que d'acide chlorhydrique, provenant notamment de la fabrication de solvants chlorés.

2. La seule matière première chlorée disponible est le chlore (schémas II et III). En associant l'oxychloration, consommatrice d'acide chlorhydrique, à la chloration directe de l'éthylène, il est possible de limiter la sous-production de rejets chlorés et d'ajuster la production de chlorure de vinyle aux disponibilités en chlore. Différentes variantes sont envisageables, notamment les deux suivantes :

a) L'acide chlorhydrique sous-produit est en totalité recyclé (schéma II). Ce schéma est actuellement le plus répandu au stade industriel. L'éthylène de charge est réparti en quantités sensiblement égales entre la chloration et l'oxychloration.

Schéma II

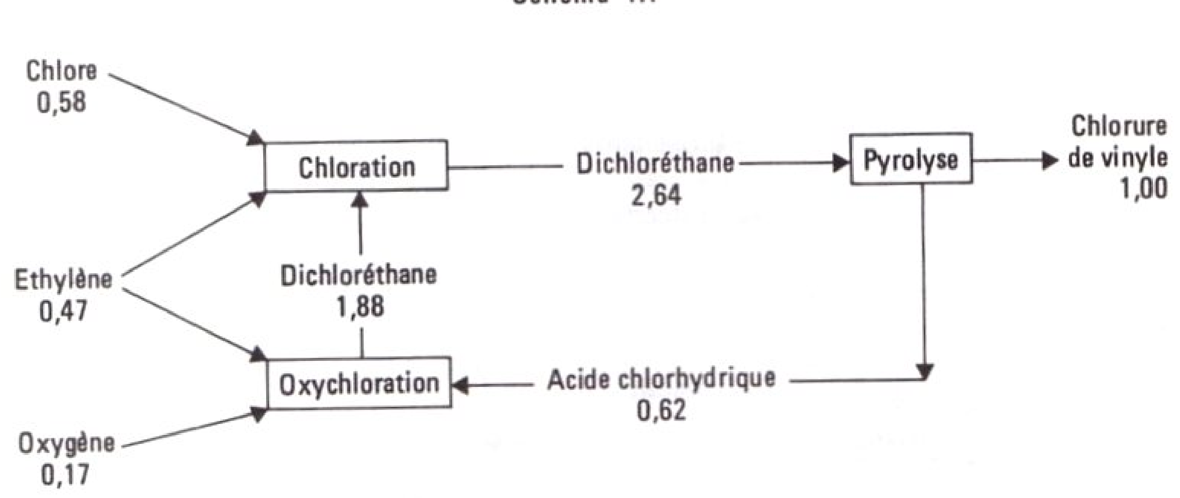


b) L'acide chlorhydrique est recyclé en totalité et le bilan énergétique est optimisé (schéma III).

Une telle solution a été proposée récemment par **Stauffer** avec la mise au point de son procédé de chloration haute température **(HTC process)**. Cette variante repose sur la conception d'un réacteur «bouillonnant», directement associé à la purification par distillation du dichloréthane. Un tel équipement, en forme de U, permet le déroulement de la chloration en phase liquide dans l'une des deux branches et l'évacuation des calories dégagées, non plus par refroidissement indirect à l'air ou à l'eau des effluents, mais par vaporisation du milieu réactionnel dans l'autre branche, notamment du dichloréthane, qui est alors introduit directement dans la colonne de fractionnement des produits lourds. Cette disposition assure une économie sensible sur la dépense en énergie requise habituellement pour purifier le dichloréthane (0,4 à 0,5 tonne de vapeur par tonne) ; évitant l'introduction d'eaux de lavage acide ou basique des effluents, elle limite par ailleurs les phénomènes de corrosion ; elle offre alors l'avantage maximal

lorsque le dichloréthane obtenu par oxychloration transite également, comme solvant, par le réacteur de chloration. Dans ce cas, on obtient le schéma suivant :

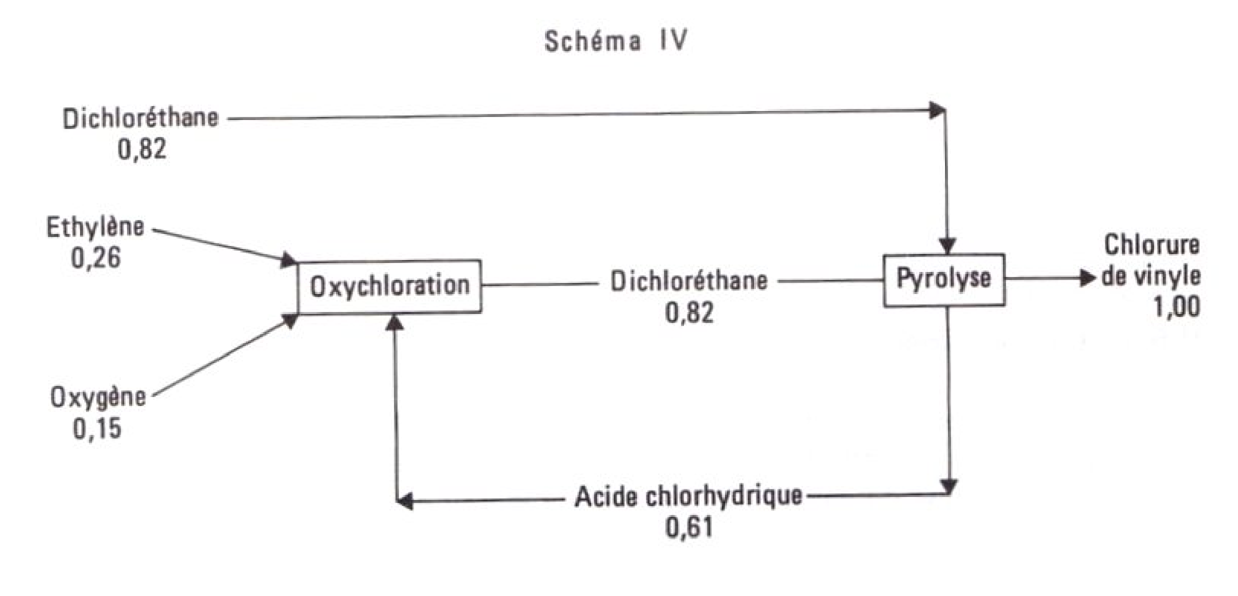
Schéma III



3. On dispose de dichloréthane excédentaire (schéma IV).

Dans cette situation, il n'y a pas de disponibilités en chlore ou en acide chlorhydrique. Le dichloréthane accessible provient par exemple d'une installation productrice de solvants chlorés.

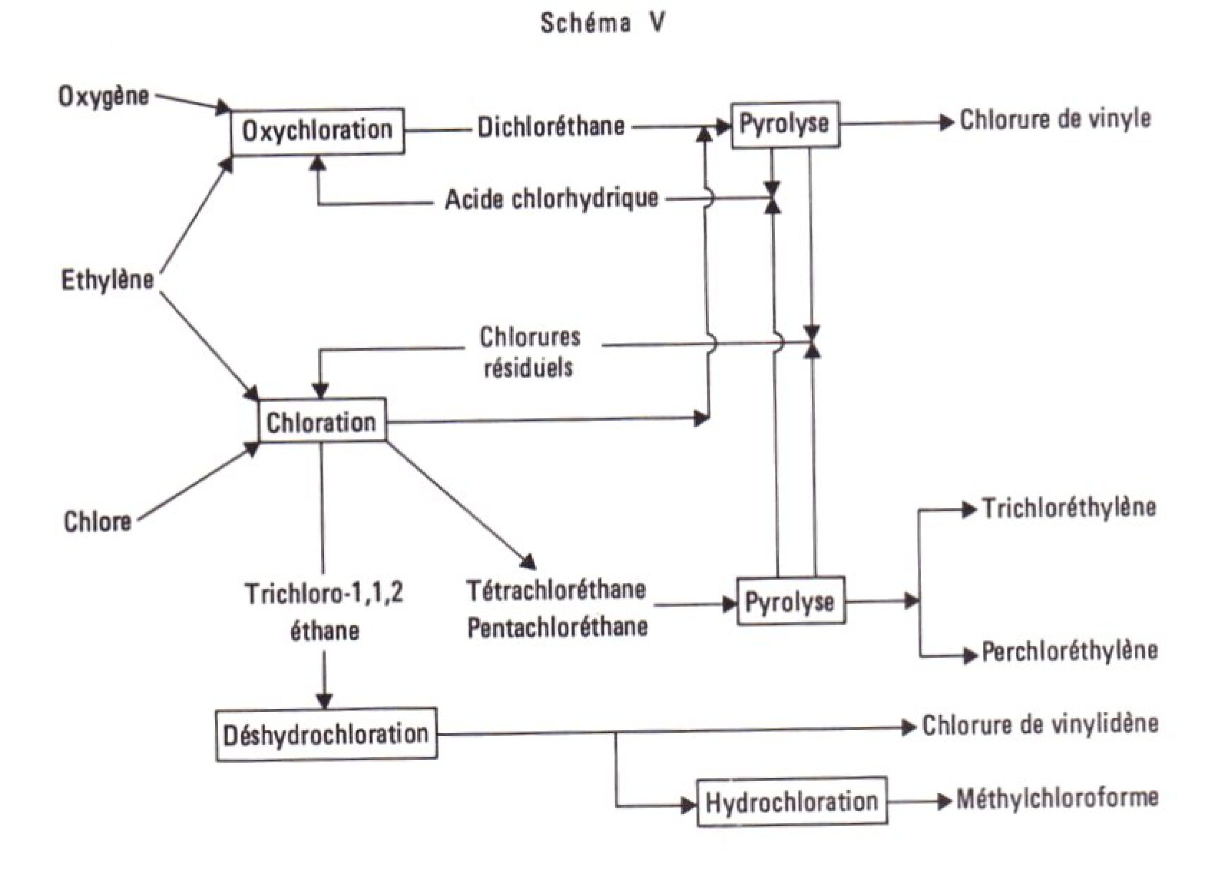
Schéma IV



4. La production de chlorure de vinyle s'intègre dans un complexe assurant également la fabrication de solvants chlorés (schéma V).

Cette situation est notamment celle des procédés **Chloé de Péchiney-Saint-Gobain, Vinyclène de Toa Gosei,** etc. qui fournissent simultanément : chlorure de vinyle, trichloréthylène, perchloréthylène, etc. On obtient ainsi par exemple le schéma suivant :

Schéma V



II.5. LA PRODUCTION DE CHLORE

II.5.1. L'importance du chlore en pétrochimie

Le chlore intervient en quantités notables dans la fabrication du chlorure de vinyle, constituant avec les solvants chlorés ses deux principaux débouchés. Il provient pour l'essentiel de l'électrolyse du chlorure de sodium qui fournit conjointement la soude. Cette production introduit d'ailleurs, au plan des disponibilités et des prix, des contraintes liées aux fluctuations des marchés et de la conjoncture économique. Ainsi, jusque dans les années 1970, les produits chlorés représentaient l'élément moteur du développement des installations d'électrolyse. La tendance actuelle est inversée, à ce point que la tension existant sur les tonnages de soude disponibles se traduit par un accroissement sensible du prix de cette base et que des solutions de remplacement sont en cours d'élaboration

pour lui substituer dans certaines de ses applications (chimie, industrie du papier, etc.) le carbonate de sodium, la chaux, l'ammoniac, etc. Le chlore est également obtenu, en *faibles quantités, comme sous-produit* de la fabrication du sodium, du magnésium et de la potasse, ainsi que de façon le plus souvent captive par transformation d'acide chlorhydrique résiduel (voir chapitre XI, paragraphe II.4).

Bien qu'il s'agisse de technologies qui relèvent du domaine de la chimie minérale et, par conséquent, sans lien théorique avec les procédés de pétrochimie, il est apparu indispensable d'aborder succinctement les problèmes techniques et économiques de la production du chlore en liaison avec celle du chlorure de vinyle. En effet, tout complexe d'importance même moyenne, qui prévoit pour l'éthylène un tel débouché, se doit d'intégrer, pour des raisons de difficultés de stockage et de transport, les installations conduisant au chlore.

II.5.2. Aspects technologiques de la production du chlore par électrolyse du chlorure de sodium

En première analyse, il existe trois voies industrielles permettant d'accéder à la production simultanée de chlore et de soude par électrolyse du chlorure de sodium. Par ordre d'importance au plan des capacités installées dans le monde (% poids), ce sont les technologies comportant les cellules électrolytiques suivantes :

. A diaphragme	56
. A cathode de mercure	43
. A membrane	1
Total	100

II.5.2.1. Les cellules à diaphragme (Fig. XI.10)

Dans ce type de cellule, un diaphragme est utilisé pour séparer les compartiments anodique et cathodique, afin d'éviter que le chlore dégagé à l'anode et la soude formée à la cathode ne se recombinent pour donner dans un premier temps de l'hypochlorite de sodium et ensuite du chlorate de soude.

La saumure préalablement purifiée (anolyte), introduite dans le compartiment anodique, diffuse au travers du diaphragme sous l'effet d'une différence de pression hydrostatique, c'est-à-dire de niveaux liquides de part et d'autre de cette paroi. La vitesse de diffusion optimale résulte d'un compromis entre la recherche d'une teneur en soude importante dans le catholyte (vitesses faibles) et la nécessité de limiter la migration inverse des ions hydroxyles vers l'anolyte (vitesses élevées) ; ce phénomène peut être en partie contrôlé dans ses conséquences (production d'oxygène venant contaminer le chlore) par l'addition de faibles quantités d'acide chlorhydrique à la saumure de charge.

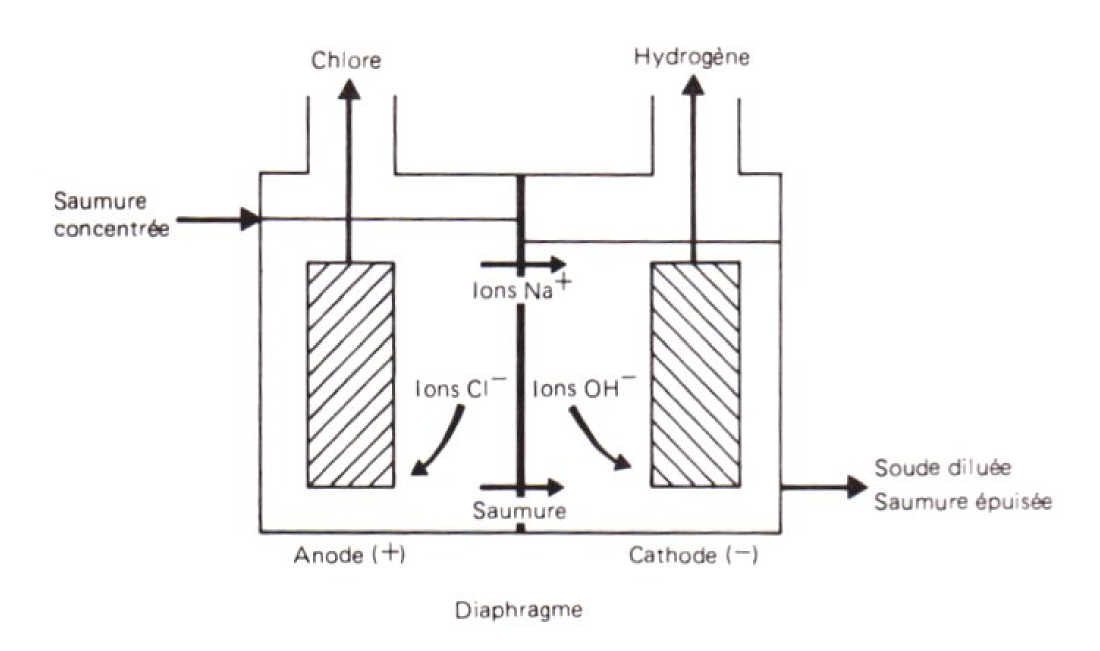


Fig. XI.10. Production de chlore. Schéma de principe d'une cellule électrolytique à diaphragme.

A l'origine, les anodes utilisées étaient en graphite, mais la décomposition électrolytique de l'eau et de l'acide hypochloreux produit des ions hydroxyles et par suite de l'oxygène qui les consume peu à peu pour donner du CO_2 ; il s'ensuit un accroissement de l'écartement entre les électrodes, la nécessité d'augmenter la tension aux bornes, un colmatage accéléré du diaphragme par les particules de carbone libérées et en définitive une limitation de la durée de vie de ce type d'équipement à quelques mois (4 à 8). Actuellement, on préfère recourir à des anodes à base d'oxyde de titane, activé et protégé par un revêtement d'un oxyde de métal précieux (RuO_2) et éventuellement d'un tiers constituant métallique (Co, Zr, Mg, Zn, etc.). Les cathodes, pour leur part initialement en acier, sont maintenant en nickel ou en acier revêtu de nickel ou de cobalt ; leur durée de vie atteint 15 à 20 ans, alors que celle des nouvelles anodes reste inférieure (3 à 8 ans).

Les diaphragmes, initialement en amiante, sont à base de polymère (polytétrafluoroéthylène) en mélange avec l'amiante ou employé seul, ou encore formés de résines (Nafion de Du Pont par exemple), de façon à obtenir des durées de vie comparables à celles des anodes métalliques, c'est-à-dire leur permettre de passer de moins de 1 an à 5 ans ; ils sont en général plaqués à la cathode qui leur sert de support.

Les électrolyseurs industriels sont de deux types : monopolaire ou bipolaire, selon la conception des électrodes, qui sont telles dans le second cas qu'un côté constitue l'anode d'une cellule et l'autre la cathode de la cellule voisine. Les dispositifs bipolaires permettent un regroupement en cuve, comme les monopolaires, mais aussi en filtre presse

qui assure un gain en encombrement, poids, etc. Ces divers électrolyseurs opèrent dans des conditions similaires de voltage et de densité de courant, paramètres liés par la relation suivante :

$$V = a + bi$$

avec : $a = 2{,}4$ à $2{,}6$; $b \simeq 0{,}40$ à $0{,}80$

et avec : i en kiloampères par mètre carré tel que : $1{,}3 < i < 2{,}8$.

Le passage du courant permet de compenser l'endothermicité de la transformation qui, globalement, s'élève à : $\Delta H^{o}_{298} \simeq 225$ kJ/mol de NaCl ; il provoque par ailleurs l'échauffement de l'électrolyte jusqu'à 80—100° C. La température d'ébullition de l'anolyte est d'environ 106—107° C, celle du catholyte de 109—110° C.

La saumure introduite est en général saturée en NaCl (25,5 % poids) ; elle contient diverses impuretés (ions Ca, Mg, K, SO_4, Fe, Ti, Mo, Cr, V, W, etc.) qu'il convient d'éliminer au mieux par un prétraitement chimique (au carbonate de sodium et/ou à la soude) ou passage sur résines échangeuses d'ions. Dans les équipements classiques, la conversion par passe atteint 50 % (dans les plus performants 55 %), de sorte que le compartiment cathodique peut donner une solution à 145—160 g/l de soude, susceptible d'être concentrée ensuite dans des évaporateurs à effets multiples jusqu'à obtenir un produit contenant 50 % poids de NaOH. Les autres constituants sont : NaCl : 1 à 2 %, Na_2CO_3 : 1 000 à 3 000 ppm, $NaClO_3$: 500 à 1 000 ppm. Ces impuretés sont enlevées en majeure partie par des traitements physiques ou chimiques (extraction à l'ammoniac, hydrogénation, cristallisation, etc.).

Le chlore brut obtenu à l'anode est pur à 97—98 % volume. Il contient par ailleurs (en % volume) : H_2 : 0,1 à 0,5, CO_2 : 0,2 à 0,3, O_2 : 1 à 2, N_2 : 0,7 à 1. On le refroidit vers 12—15o C (au-dessous, les hydrates cristallisent), sèche à l'acide sulfurique, comprime le plus souvent sous 0,3 à $0{,}4.10^6$ Pa abs. de façon à le liquéfier. Au cours de ces opérations, il faut veiller à ne pas atteindre la composition explosive en Cl_2 et H_2, en maintenant la teneur en hydrogène inférieure à 4 % volume à l'aide d'un diluant (air ou azote par exemple). Par ailleurs, la présence d'ammoniac dans la saumure de charge conduit à la formation de NCl_3, impureté du chlore qu'il convient de retirer avant la compression étant donné son caractère explosif.

Les principales réalisations industrielles de cellules à diaphragme sont dues à :

- **Diamond Shamrock :** type D.S.A. (anode à dimensions stables), M.D.C., etc.
- **Hooker :** type S, H, MX, HA (diaphragme Happ), etc.
- **Electrolyseur Glanor,** développé conjointement par **De Nora et P.P.G., Dow, Nippon Soda, Showa Denka, Uhde (Hooker modifié),** etc.

II.5.2.2. Les cellules à cathode de mercure (Fig. XI.11)

Les procédés employant les cellules de ce type opèrent en deux temps :

– Dans une première étape, le chlorure de sodium en solution aqueuse à 25,5 % poids est transformé par électrolyse sur cathode de mercure en chlore et amalgame de sodium, selon la réaction endothermique suivante :

$$Hg + Na^+ + Cl^- \rightarrow Na - Hg + 1/2\, Cl_2 \qquad \Delta H^o_{298} \simeq 325 \text{ kJ/mol de NaCl}$$

– Dans une seconde, l'amalgame est décomposé par l'eau en soude et hydrogène et le mercure régénéré, selon la réaction exothermique suivante :

$$Na - Hg + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 1/2\, H_2 + Hg \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -80 \text{ kJ/mol de NaOH}$$

a) L'électrolyse

L'électrolyseur est constitué d'une longue cuve (dimensions moyennes : largeur = 1 à 2,5 m, longueur = 10 à 25 m), légèrement inclinée sur l'horizontale (pente réglable de 1,5 à 2,5 %), munie d'un couvercle étanche auquel sont suspendues les anodes. Les parois latérales sont garnies d'un revêtement protecteur et isolant ; les extrémités sont équipées

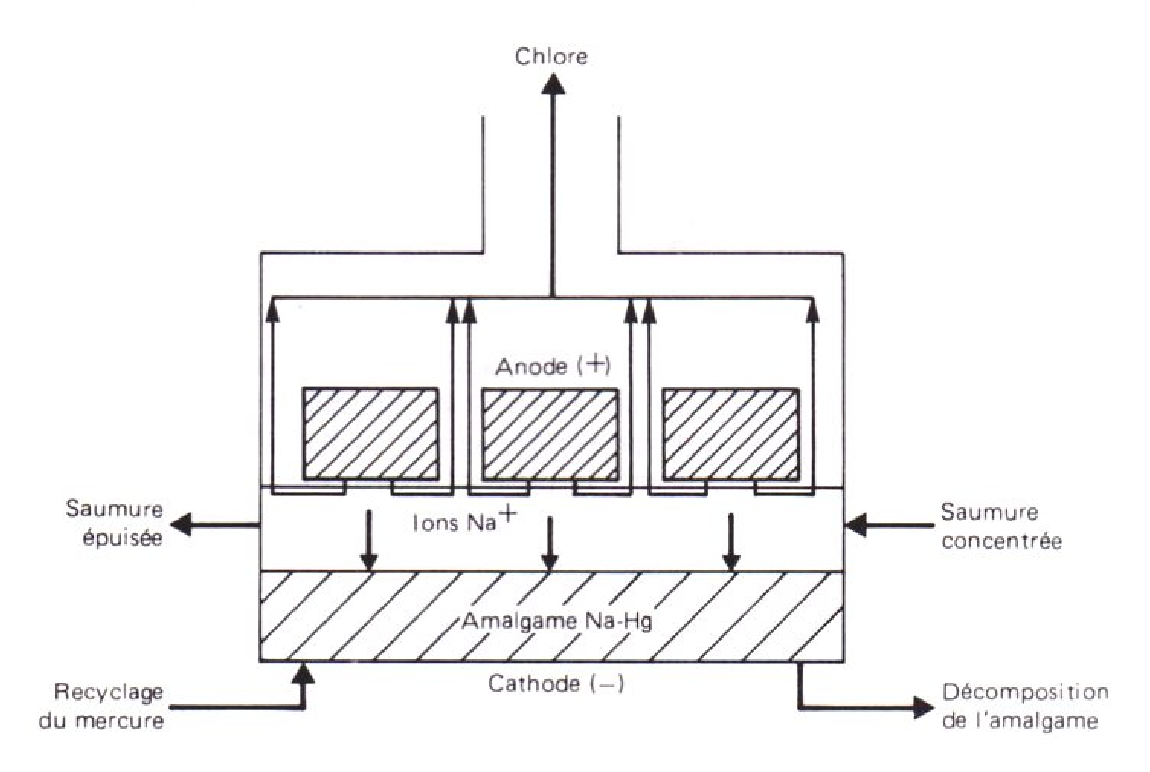


Fig. XI.11. Production de chlore.
Schéma de principe d'une cellule électrolytique à cathode de mercure.

de compartiments et déversoirs destinés à permettre la distribution, la séparation et l'évacuation des différents flux circulant dans la cuve. Le fond en acier sert de cathode sur toute sa surface ; il supporte une mince couche de mercure en mouvement ; sa surface doit être aussi lisse que possible pour éviter toute rupture de ce film : le contact direct avec la saumure, qui s'écoule à cocourant au-dessus du mercure, a en effet pour conséquence d'une part d'entraîner des phénomènes de corrosion importants, d'autre part de provoquer la décomposition prématurée de l'amalgame formé, avec un dégagement d'hydrogène, à la fois préjudiciable au mercure lui-même et à la pureté du chlore obtenu à l'anode (notamment à cause du caractère explosif des mélanges H_2-Cl_2 lors de la compression ultérieure).

L'anode est constituée de blocs de graphite ou de préférence d'oxydes métalliques (TiO_2), dont les performances sont meilleures (densités de courant 9 à 13 kA/m^2 au lieu de 7 à 11) et la durée de vie accrue. De course réglable, ils sont disposés à proximité immédiate de la cathode, au-dessus sur toute sa longueur, de façon à abaisser au mieux la tension à appliquer aux bornes qui, en première approximation, est fournie par l'expression suivante :

$$V = 3{,}1 + 0{,}1\, i$$

avec i en kiloampères par mètre carré.

Les inconvénients du graphite sont analogues à ceux rencontrés dans les cellules à diaphragme : usure prématurée due à la combustion par l'oxygène issu de l'électrolyse secondaire de l'eau, contamination du chlore par le gaz carbonique, pollution de l'amalgame et de la saumure par les particules de carbone, avec pour conséquence la formation d'une boue, etc. Les anodes métalliques n'offrent pas pour autant que des avantages puisque, lorsqu'elles viennent accidentellement au contact de la cathode, leur revêtement protecteur se trouve attaqué et leur durée de vie ramenée à 1 ou 2 ans. De ce fait, le contrôle rigoureux de l'écartement entre les électrodes constitue un paramètre technologique important. Un tel inconvénient explique pourquoi le graphite continue d'être très largement utilisé et que des améliorations sont en cours de développement, aussi bien en rapport avec la qualité des anodes qu'avec l'emploi de diaphragmes ou de membranes échangeuses d'ions (cellule **Memmer de Technidas Reunidas** par exemple) disposées à la surface du mercure pour éviter les contacts accidentels.

L'ensemble de la cuve est isolé du sol pour limiter les pertes de courant. La conversion par passe du chlorure de sodium atteint 15 à 16 %, de sorte que l'anolyte épuisé, dont la température est aux environs de 85 à 90° C, contient 20 à 22 % poids de NaCl ; il est recyclé après avoir été rechargé en chlorure de sodium jusqu'à saturation.

b) La décomposition

Elle s'effectue séparément dans un récipient le plus souvent vertical dans lequel est disposé un garnissage, en général du graphite, qui sert alors de catalyseur. L'amalgame s'écoule par gravité à contre-courant d'un flux d'eau déionisée ascendant. Il existe également des équipements horizontaux.

Dans la transformation mise en œuvre, tout se passe comme si on avait à faire à un dispositif électrolytique, en court-circuit entre le graphite et l'amalgame, susceptible de produire de l'énergie électrique.

La teneur en soude de la solution recueillie en tête atteint 50 % poids, mais en théorie elle pourrait s'élever à plus de 70 % poids. Le recyclage du mercure régénéré sortant en fond s'effectue à l'aide d'une pompe, dont les arrêts doivent être aussi rares que possible, afin d'éviter son encrassement par les boues ou mousses formées par les impuretés ou les réactions de dégradation.

c) Les problèmes de contamination et de pollution liés à l'emploi du mercure

La saumure utilisée doit avoir une pureté encore plus élevée que celle requise par les cellules à diaphragme pour ne pas contaminer le mercure et entraîner la formation de boues. Ainsi, indépendamment des ions Ca, Mg, SO_4, etc. (10 ppm maxi.), elle ne doit pas contenir plus de 1 ppm d'ions strontium et 0,02 ppm d'ions vanadium, chrome, nickel, etc., métaux que l'on peut retirer en général par un prétraitement au carbonate de sodium et à la soude, en même temps que le calcium, le magnésium, etc.

De par sa tension de vapeur élevée à la température de fonctionnement de l'électrolyse, le mercure, dont le tonnage en circulation représente de 700 à 2 400 kg/t.j de capacité de production en chlore, pollue les divers effluents gazeux produits (chlore, hydrogène) ; de même, il contamine les différents liquides issus de l'opération (saumure épuisée, soude, etc.). Il s'ensuit des pertes sensibles, dont l'importance doit être limitée à la fois pour des raisons économiques et pour respecter l'environnement. Alors que de faibles quantités de mercure dans le chlore (0,1 à 0,2 g/t) ne nuisent pas à ses utilisations ultérieures, il n'en n'est pas de même pour la soude, notamment alimentaire, d'où on l'enlève par filtration (jusqu'à 15 ppb), pour l'hydrogène, où on l'élimine (jusqu'à 3 à 5 ppb) par absorption à l'hypochlorite de soude, adsorption sur charbon actif, etc., les rejets aqueux d'où il est retiré (jusqu'à 5 à 10 ppb) par précipitation, adsorption, réduction ou encore extraction. La saumure épuisée, qui en contient normalement 1 à 10 ppm et occasionnellement 1 000 ppm, est en général recyclée et n'a donc pas à être traitée.

La perte globale de mercure atteint ainsi de 2 à 3 g/t de chlore produit. La réglementation américaine stipule que le rejet journalier ne doit pas dépasser 2,3 kg, ce qui correspond au fonctionnement normal d'une unité actuelle d'une capacité en chlore de 1 000 t/j. Dans l'avenir, la contrainte devrait être plus sévère (rejet journalier maximal voisin de 1,1 kg).

Les principales cellules électrolytiques à cathode de mercure utilisées dans l'industrie ont été développées surtout par **De Nora et Uhde,** dans une moindre mesure par **I.C.I., Krebs, Kureha, Olin, Solvay.**

II.5.2.3. Les cellules à membranes (Fig. XI.12)

De développement plus récent, ce type de cellule repose sur la séparation des compartiments anodique et cathodique à l'aide d'un polyélectrolyte cationique insoluble, c'est-à-dire au moyen d'une membrane échangeuse de cations.

Celle-ci possède comme propriété essentielle d'interdire le passage des ions Cl^-, provenant de la saumure introduite du côté de l'anode, vers la cathode, qui opère avec de l'eau comme électrolyte. Par contre, elle doit permettre la migration des ions positifs Na^+ et H_3O^+. Elle ne peut cependant empêcher totalement le transfert vers l'anode des ions OH^- résultant de l'électrolyse de l'eau. Pour limiter cet effet secondaire, qui se traduit par la production d'oxygène dans le compartiment anodique, on est amené à y ajouter, en même temps que la saumure, 1 à 1,5 % poids d'acide chlorhydrique, de façon à maintenir le pH à 1 ou 2. De ce fait, la teneur en oxygène dans le chlore ne dépasse pas 0,1 % volume, mais celui-ci provient alors à 90—93 % du chlorure de sodium et à 7—10 % de l'acide ajouté. A la cathode, la production d'une mole de soude entraîne la consommation de 3 moles d'H_2O ; pour compenser, un appoint continu d'eau est nécessaire ; cette dilution permanente ne permet pas d'obtenir une concentration en soude supérieure à 30—35 % poids ; on la porte ensuite à 50 % par évaporation à simple ou double effet.

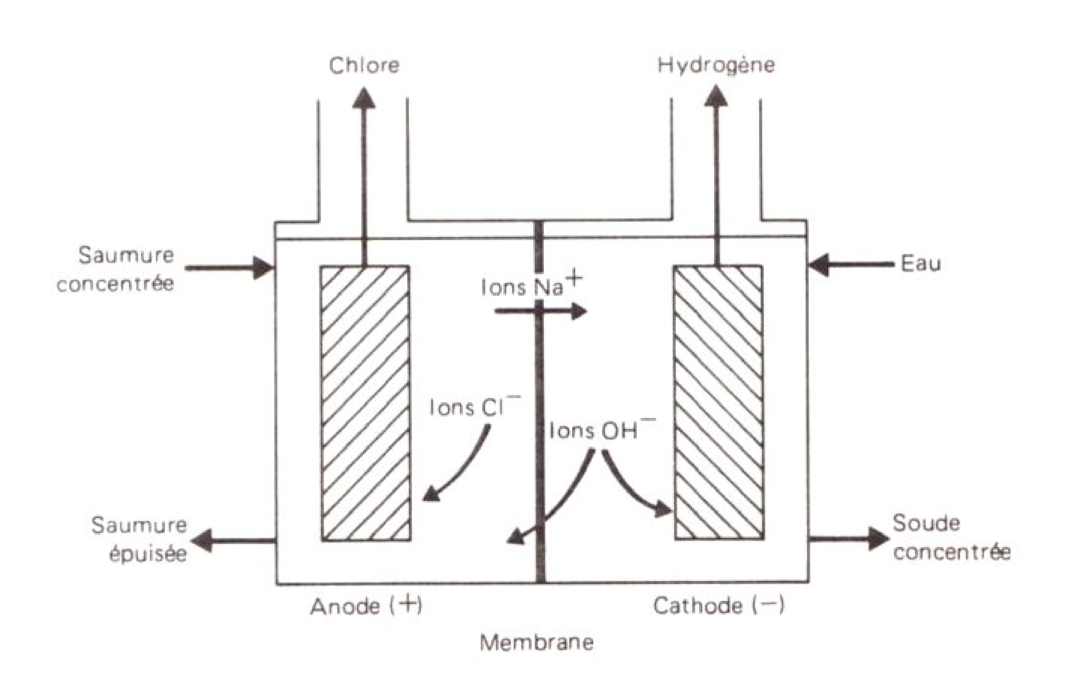


Fig. XI.12. Production de chlore.
Schéma de principe d'une cellule électrolytique à membrane.

Les membranes employées doivent pouvoir résister à la soude, au chlore, aux acides, à une température généralement comprise entre 85 et 100° C. Il leur faut offrir une bonne sélectivité vis-à-vis des ions Na^+ et une mauvaise vis-à-vis des ions OH^-, propriété qui est directement liée au pouvoir absorbant de la membrane en eau ; elles doivent présenter également une conductivité électrique élevée, avoir une faible éapisseur, être résistantes à la traction et à l'abrasion, de dimensions stables, supporter l'encrassement, donc avoir une durée de vie assez longue et si possible ne pas être trop chères.

Les membranes commerciales actuelles ne répondent qu'en partie à ces critères. Elles sont à base de polymères hydrocarbonés perfluorés (copolymère du tétrafluoroéthylène et de l'éther perfluorosulfonyl-éthoxypropylvinylique) porteurs de groupements sulfoniques ou carboxyliques. Les premières ont été développées par **Du Pont** sous le nom de **Nafion.** Peu à peu améliorées, elles ont donné lieu à différentes variantes, connues par leurs numéros de série : 100, 200, 300, 400, 900. Elles sont disponibles en films de 2,5 x 1,5 m. **Asahi Glass** offre de son côté le **Fremion** (séries 230, 430, 250, 330, DX ou 273, etc.).

Les membranes de **Du Pont** sont principalement employées dans les cellules construites par **Diamond Shamrock, Hoechst, Hooker, Ionics,** etc. ; celles d'**Asahi Glass** le sont dans ses propres équipements, ainsi que dans ceux de **Diamond Shamrock, Hoechst, I.C.I., Uhde,** etc. **Tokuyama Soda** utilise ses propres membranes ; de nombreux développements sont par ailleurs en cours, notamment par **Allied, Bayer, Dow, General Electric, Kanegafuchi, Krebskosmo, De Nora, Olin, P.P.G., Toyo Soda,** etc.

Ces cellules ($L \simeq 12$ m, $l \simeq 5$ m, $h \simeq 3$ m) sont, comme celles à diaphragme, de deux types, c'est-à-dire soit monopolaires, soit bipolaires, et montées le plus souvent en filtre presse. Elles opèrent sous faible pression ($0,15$ à $0,20.10^6$ Pa abs.) pour faciliter les transferts ioniques et par suite l'évacuation de l'hydrogène et du chlore. Parfois, on maintient une légère surpression dans le compartiment cathodique pour équilibrer la membrane.

La pureté de la saumure introduite doit être plus élevée que celle employée dans les autres types d'électrolyse. Les ions Ca et Mg ont notamment un effet nocif sur l'efficacité de la membrane. Abaissée à 10 ppm dans les cellules à diaphragme, leur teneur ne doit pas dépasser ici 3 ppm. Pour ce faire, on peut ajouter de l'acide phosphorique à la saumure (option Diamond Shamrock) ou la passer sur une résine chélatante (option Asahi qui permet d'atteindre 0,5 ppm). La conversion par passe de la saumure, qui séjourne uniquement dans le compartiment anodique d'où elle s'écoule en continu après épuisement, ne dépasse pas 70 % lorsqu'on n'effectue pas de recyclage ; dans le cas contraire, souvent pratiqué pour maintenir une concentration élevée en NaCl, elle est au plus de 50 %.

II.6. LES AUTRES VOIES EN DEVELOPPEMENT

Malgré une conjoncture défavorable à l'implantation de nouvelles unités de production de chlorure de vinyle, de nombreuses recherches visent à améliorer les procédés existants, notamment dans les directions suivantes :

— La suppression de la section de pyrolyse du dichloréthane, en transformant directement l'éthylène en chlorure de vinyle.

— La réduction du coût matière et corrélativement du nombre des étapes de transformation, en opérant sur éthane.

— La diminution des dépenses énergétiques, en évitant la préparation du chlore nécessaire par électrolyse du chlorure de sodium et en ayant recours à des voies chimiques globalement moins endothermiques.

De ces diverses améliorations, ce sont les deux dernières qui apparaissent les plus prometteuses au plan économique.

II.6.1. La production de chlorure de vinyle par oxychloration de l'éthane

Cette voie, étudiée dès 1965-1967 au stade de l'unité pilote conjointement par **Lummus et Armstrong Cork (procédé Transcat)**, continue de susciter des recherches de développement, notamment par **I.C.I.**

II.6.1.1. Le procédé Transcat de Lummus-Armstrong

Il repose sur l'utilisation, comme agent oxydant intermédiaire, d'oxychlorure de cuivre fondu dont l'intervention peut s'expliquer à l'aide du schéma réactionnel suivant :

$$3CuCl + 3/4\,O_2 \rightarrow 3/2\,CuO.CuCl_2$$

$$CH_3 - CH_3 + 2Cl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + 3HCl$$

$$3HCl + 3/2\,CuO.CuCl_2 \rightarrow 3CuCl + 3/2\,H_2O + 3/2\,Cl_2$$

soit globalement :

$$CH_3 - CH_3 + 3/4\,O_2 + 1/2\,Cl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + 3/2\,H_2O$$

De nombreux sous-produits apparaissent au cours de cette transformation qui se déroule entre **450 et 550°C**, sous **$1{,}0.10^6$ Pa abs.** environ, en particulier les suivants : chlorure

d'éthyle, dichloréthane, éthylène, gaz carbonique, etc. ; de ce fait, la sélectivité molaire en chlorure de vinyle se situe aux environs de 65 à 70 % par rapport à l'éthane et 50 % par rapport au chlore, pour des conversions par passe respectivement de l'ordre de 50 et 100 %.

Dans ce procédé, qui s'applique à une grande variété de charges chlorées auxquelles on adjoint de l'éthane, le sel fondu joue le rôle de fluide caloporteur entre le réacteur d'oxychloration et celui de pyrolyse, qui opère à plus basse température et s'avère nécessaire pour transformer le dichloréthane sous-produit en quantités notables (sélectivité molaire par rapport à l'éthane ≅ 25 %).

II.6.1.2. Le procédé I.C.I.

Il met en œuvre l'oxychloration en phase vapeur de l'éthane, en présence d'oxygène ou d'air enrichi en oxygène, entre **350 et 450° C**, sous **0,1 à 10.10^6 Pa abs.** Il fait appel à un système catalytique à base d'**argent dopé** par des dérivés du manganèse, du cobalt ou du nickel et éventuellement de terres rares (lanthane par exemple) et qui est employé sous forme massique ou supportée sur une zéolithe du type Y (offretite).

A 400° C, sous $0,1.10^6$ Pa abs, en présence d'un catalyseur massique comportant argent, manganèse et lanthane dans un rapport atomique 1/2/0,1, la conversion par passe de l'éthane atteint 100 % pour un temps de contact de l'ordre de 2 s. Avec des excès d'air et de chlore de 5 et 3/1 respectivement en moles, la sélectivité molaire en chlorure de vinyle est voisine de 40 %, le principal sous-produit étant le dichloréthane (33 %).

A 365° C, sous $0,1.10^6$ Pa abs., en présence de zéolithe imprégnée d'argent et de manganèse dans le rapport atomique 20/1, la conversion de l'éthane s'élève à près de 50 % pour un temps de contact de l'ordre de 3 s. En excès d'air 5/1, mais en défaut de chlore 0,5/1 en moles, la sélectivité en chlorure de vinyle est dans ce cas de plus de 45 %, le principal sous-produit étant l'éthylène (≅ 23 %) et dans une moindre mesure les dichloréthylènes cis et trans (14 %).

II.6.2. La chloration de l'éthylène au moyen de chlore obtenu par voie chimique

Akzo propose un procédé d'obtention de chlorure de vinyle susceptible de s'affranchir de l'étape de fabrication du chlore par électrolyse du chlorure de sodium. La succession des transformations envisagées alors est la suivante :

— Chloration de l'éthylène en phase liquide en présence de chlorure cuivrique et d'iode et d'un solvant aprotique (adiponitrile par exemple) :

$$4CuCl_2 + I_2 + 3C_2H_4 \rightarrow 3ClCH_2 - CH_2Cl + Cu_2Cl_2 + Cu_2I_2$$

— Régénération du système catalytique par oxydation à l'air en présence de chlorhydrate de triméthylamine :

$$Cu_2Cl_2 + Cu_2I_2 + 6(CH_3)_3N.HCl + 3/2\ O_2 \rightarrow 4\,CuCl_2 + I_2 + 6(CH_3)_3N + 3H_2O$$

— Régénération du chlorhydrate de triméthylamine par entraînement au CO_2 et addition de chlorure de sodium :

$$(CH_3)_3N + CO_2 + NaCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3N.HCl + NaHCO_3$$

— Calcination après séparation du bicarbonate de sodium avec génération de CO_2 :

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

On obtient globalement la réaction suivante :

$$C_2H_4 + 1/2\,O_2 + 2NaCl + CO_2 \rightarrow ClCH_2 - CH_2Cl + Na_2CO_3$$

Des améliorations apportées récemment consistent à produire le chlorhydrate de triméthylamine à partir de l'acide chlorhydrique sous-produit de la pyrolyse de dichloréthane, de sorte qu'en tenant compte de cette dernière étape, on est conduit au total à la transformation exothermique suivante :

$$CH_2 = CH_2 + NaCl + 1/2\,CO_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow 1/2\,Na_2CO_3 + H_2O + CH_2 = CHCl$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -115 \text{ kJ/mol}$$

Cette voie est à rapprocher de celle classique, où intervient l'électrolyse du chlorure de sodium et qui se trouve être au total très endothermique :

$$CH_2 = CH_2 + NaCl + 1/2\,H_2O + 1/4\,O_2 \rightarrow NaOH + 1/2\,H_2 + CH_2 = CHCl$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq +65 \text{ kJ/mol}$$

II.7. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XI.4 rassemble diverses informations économiques sur les principales voies d'obtention du dichloréthane et du chlorure de vinyle. Quant au tableau XI.5, il fournit des données sur les trois principaux types de procédés de fabrication du chlore par électrolyse du chlorure de sodium.

Tableau XI.4

Production de dichloréthane et de chlorure de vinyle monomère. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du prodécé	Hydro-chloration de l'acétylène	Chloration de l'éthylène – Récupération des effluents		Pyrolyse du dichloréthane	Procédé balancé acétylène-éthylène	Pyrolyse et chloration de brut	Oxychloration de l'éthylène en dichloréthane – Lit fluidisé		Oxychloration de l'éthylène en dichloréthane – Lit fixe		Schémas intégrés	
		Phase mixte	Phase vapeur				Air	Oxygène	Air	Oxygène	Acide chlorhydrique	Chlore
Technologie type	B.A.S.F.	Rhône-Poulenc	Monsanto	P.P.G.-Hoechst	Hüls	Kureha	Goodrich		Stauffer		Goodrich-Stauffer	
Capacité de production (t/a)	200 000	330 000	330 000	200 000	200 000	200 000	330 000	330 000	330 000	330 000	200 000	200 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF) (1)	140	60	35	95	175	400	200	150	235	155	235	190
Consommations par tonne de produit :												
Matières premières :												
Brut (t)	–	–	–	–	–	1,33	–	–	–	–	–	–
Acétylène (t)	0,42	–	–	–	0,22	–	–	–	–	–	–	–
Ethylène (t)	–	0,29	0,30	–	0,23	–	0,31	0,30	0,31	0,31	0,51	0,47
Chlore (t)	–	0,74	0,75	–	0,58	0,61	–	–	0,07	0,03	–	0,58
Acide chlorhydrique (t)	0,62	–	–	–	–	–	0,76	0,77	0,72	0,80	–	–
Dichloréthane (t)	–	–	–	1,66	–	–	–	–	–	–	0,62	–
Oxygène (t)	–	–	–	–	–	–	–	0,17	–	0,19	0,30	0,14
Sous-produits :												
Hydrocarbures (kg)	–	10	–	–	–	530	20	25	40	35	–	–
Dichloréthane (77 % pds) (kg)	–	–	50	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Acide chlorhydrique (kg)	–	–	1	590	–	20	–	–	–	–	–	–
Utilités :												
Vapeur (t)	0,1	0,5	(–) 0,1	2,8	1,2	2,0	ε	0,2	0,3	0,3	2,0	2,0
Electricité (kWh)	120	25	10	80	20	500	80	50	150	90	130	100
Combustible (10^6 kJ)	–	–	–	4,0	2,2	6,0	–	–	–	–	4,5	4,5
Eau de refroidissement (m^3)	50	70	60	180	150	200	100	90	150	110	350	240
Eau de procédé (m^3)	0,5	0,5	–	–	1,0	5,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0
Azote (Nm^3)	1,0	–	–	–	1,0	2,0	–	–	–	–	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	30	5	–	5	20	15	20	15	20	25	35	15
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	2	1	2	7	10	3	3	4	4	4	4

(1) Compte tenu de la corrosion, en première approximation, les services généraux et stockages représentent 60 % des investissements en limites des unités.

Tableau XI.5

Production de chlore par électrolyse du chlorure de sodium. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité : 250 000 t/a de chlore

Type de cellule d'électrolyse	A diaphragme	A cathode de mercure	A membrane
Technologie type	Diamond Shamrock-Hooker	de Nora-Uhde	Diamond Shamrock-Hooker-Asahi
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	600	640	570
Consommations par tonne de chlore :			
Matière première :			
Chlorure de sodium (t)	1,71	1,71	2,43
Sous-produits :			
Hydrogène (100 %) (Nm^3)	315	315	320
Acide sulfurique (98 %) (kg)	9	9	10
Soude (50 %) (t)	2,26	2,24	2,29
Produits chimiques :			
Carbonate de sodium (kg)	–	40	35
Chlorure de calcium (kg)	14	15	–
Acide chlorhydrique (kg)	55	40	12
Acide sulfurique (kg)	9	9	9
Divers (FF)	5	5	50
Utilités :			
Vapeur (t)	2,4	2,0	0,9
Electricité (kWh)	2 900	3 600	2 800
Eau de refroidissement (m^3)	70	210	150
Eau de procédé (m^3)	–	–	3
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	9	10	8

II.8. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XI.6 donne les spécifications commerciales moyennes du chlorure de vinyle monomère.

Le tableau XI.7 fait état des applications et origines du chlorure de vinyle en 1981, en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que des productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau XI.6

Spécifications commerciales moyennes du chlorure de vinyle

Impuretés	ppm maxi.
Acétylène	2,0
Ethylène	4,0
Propylène	8,0
Butène-1	3,0
Butènes-2	0,5
Butadiène	6,0
Vinylacétylène	2,0
Acétaldéhyde	2,0
Dichloréthane	10,0
Composés chlorés (total)	15,0
Eau	200,0
Fer	0,3
Résidu non volatil	150,0
Acidité (comptée en HCl)	0,5
Basicité (comptée en NaOH)	0,3

Tableau XI.7

Production et consommation du chlorure de vinyle en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Polychlorure de vinyle, résines et copolymères	100	95	92
Divers	—	5	8
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Ethylène	86	98	90
Acétylène	14	2	10
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	3 560	3 000	1 340
Capacité (1) (10^3 t/a)	6 500	4 400	2 100
Consommation (10^3 t/a)	3 200	3 050	1 350

(1) Capacité mondiale : $21,4.10^6$ t/a.

III. L'ACIDE ACRYLIQUE. LES ACRYLATES. LES METHACRYLATES

Les composés acryliques industriels sont les dérivés des acides acrylique et méthacrylique :

$$CH_2 = CH - COOH$$

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH$$

Les termes les plus utilisés sont l'acide acrylique lui-même, l'acrylamide et surtout les acrylates et méthacrylates. Leur emploi essentiel est la fabrication de polymères qui trouvent diverses applications : feuilles plastiques, poudres à mouler, émulsion pour peinture, etc.

Le plus répandu de ces polymères est le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas).

III.1. L'ACIDE ACRYLIQUE

Les premiers développements industriels de l'acide acrylique (d_4^{20} = 1,051, F = 13,5° C, $E_{1,013}$ = 141,6° C) datent de 1925-1930. Il sert pour une très large part d'intermédiaire dans la fabrication d'esters de faibles masses moléculaires : acrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'éthyl-2 hexyle notamment. Le plus souvent, les mêmes voies de synthèse permettent d'accéder, à une variante près, soit à l'acide lui-même, soit directement à ses esters. La plus répandue et la plus économique, qui repose sur la transformation du propylène, nécessite cependant de passer par la production d'acide acrylique avant d'obtenir ses dérivés par estérification, au cours d'une étape distincte.

Les principaux procédés de fabrication de cet acide sont les suivants :

— **L'oxydation du propylène en phase vapeur,** réalisée en deux étapes, avec passage par l'intermédiaire de l'acroléine dans l'ensemble des unités industrielles actuellement en opération, malgré une tentative de Japan Catalytic Chemicals en 1970-1971 d'effectuer la transformation en une seule étape. Cette technologie a tout d'abord été développée par **Distillers, puis par B.A.S.F. Sohio, Toyo Soda, Union Carbide et par Japan Catalytic (Nippon Shokubai), Rohm et Haas, B.A.S.F.,** etc.

— **L'hydrolyse de la cyanhydrine d'éthylène,** qui a été surtout pratiquée, durant la première guerre mondiale et au cours de la période qui a suivi, en Allemagne et aux Etats-Unis ; elle est actuellement abandonnée.

— **La polymérisation de la β-propiolactone,** obtenue par action du formol sur le cétène, suivie de la distillation destructive du polymère en présence d'eau ; cette synthèse, commercialisée par **Celanese et Goodrich,** a dû être arrêtée en raison des propriétés carcinogènes de la β-propiolactone.

— **La carbonylation oxydante de l'éthylène,** étudiée par **Union Oil of California** en vue principalement de la production d'esters.

III.1.1. L'obtention de l'acide acrylique par oxydation du propylène

III.1.1.1. Le principe de la transformation

Elle repose industriellement sur la mise en œuvre, en deux étapes, des réactions exothermiques suivantes :

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHO + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -340 \text{ kJ/mol}$$

$$CH_2 = CH - CHO + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_2 = CH - COOH \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -250 \text{ kJ/mol}$$

dont on admet qu'elles se déroulent selon un schéma radicalaire en chaîne :

. amorçage :

$$O_2 \rightarrow 2{\bullet}O$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + {\bullet}O \rightarrow CH_2 = CH - CH_2{\bullet} + {\bullet}OH$$

. propagation :

$$CH_2 = CH - CH_3 + {\bullet}OH \rightarrow CH_2 = CH - CH_2{\bullet} + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CH_2{\bullet} + {\bullet}O \rightarrow CH_2 = CH - CH{\bullet} + {\bullet}OH$$

. rupture :

$$CH_2 = CH - CH{\bullet} + {\bullet}O \rightarrow CH_2 = CH - CHO$$

et :

$$CH_2 = CH - CHO + {\bullet}OH \rightarrow CH_2 = CH - CO{\bullet} + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CO{\bullet} + {\bullet}OH \rightarrow CH_2 = CH - COOH$$

Au cours de ces transformations, divers sous-produits se forment, provenant notamment de réactions de combustion partielle ou complète (acétaldéhyde, acide acétique, oxyde de carbone, gaz carbonique) et de polymérisation. Pour favoriser la production d'acroléine et d'acide acrylique, diminuer la période d'induction et opérer à plus basse température ($< 400–500^o$ C), on doit faire appel à des catalyseurs hautement sélectifs.

— A l'origine à base d'oxydes de cuivre ou de métaux lourds déposés sur silice ou alumine, les systèmes catalytiques actuellement employés pour la **première étape** sont de préférence **massiques**, constitués d'un **mélange d'oxydes mixtes** préparé à partir de sels de bismuth, de potassium, de cobalt, de fer, de nickel, d'étain, de tellure, de tungstène, etc., et d'acides molybdique, phosphomolybdique ou encore silico-molybdique, etc. Ils opèrent vers **300–350° C,** sous **environ 0,1 à 0,3.10^{6} Pa abs.,** en présence de vapeur d'eau (rapport molaire eau/propylène de l'ordre de 4 à 5) et d'air ou éventuellement d'oxygène dilué à l'azote (rapport molaire oxygène/propylène voisin de 2/1). L'eau et l'azote font office de diluants en facilitant l'homogénéisation en température du milieu ; par ailleurs, ils limitent les risques d'explosion des mélanges gazeux, augmentent l'activité du catalyseur en facilitant la désorption des produits de la réaction, maintiennent sa durée de vie à un niveau élevé (10 à 24 mois). La V.V.H. atteint 0,5 à 4 (en moyenne 2) avec une conversion par passe supérieure à 90–95 % et des rendements molaires en acroléine et acide acrylique de 80–90 %.

— **La transformation de l'acroléine** s'effectue en présence de catalyseurs à base d'**oxydes mixtes de molybdène et de vanadium** dopés par des constituants du tungstène, du cuivre, du chrome, du tellure, de l'arsenic, etc., destinés à améliorer l'activité à basse température, la productivité ou encore les performances mécaniques. Ils opèrent vers **250–280° C,** sous **0,1 à 0,2.10^{6} Pa abs.,** également en présence de vapeur d'eau (rapport molaire eau/acroléine de l'ordre de 5 à 7) et d'air ou d'oxygène dilué (rapport molaire oxygène/acroléine proche de 2/1). La V.V.H. est en général voisine de 2 avec une conversion par passe supérieure à 95–97 % et un rendement molaire en acide acrylique de plus de 90 % par rapport à l'acroléine.

III.1.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.13)

Les technologies les plus récentes (**Toyo Soda** notamment) ne réalisent pas la séparation et la purification intermédiaire de l'acroléine. Elles utilisent deux trains de réacteurs en série, fonctionnant dans des conditions opératoires différentes, avec des catalyseurs de compositions distinctes à base d'oxyde de molybdène et au travers desquels transite le milieu réactionnel. Il s'agit de dispositifs multitubulaires avec circulation de sel fondu (nitrites et nitrates de sodium et de potassium) côté calandre, assurant l'évacuation des calories dégagées par la transformation, le contrôle efficace de la température et la production de vapeur basse pression. Le catalyseur est disposé en lit fixe dans les tubes, réparti dans chacun d'eux de façon aussi homogène que possible de façon à obtenir une grande régularité dans les pertes de charge, débits, conversions, etc. et en définitive les durées de vie. En circulation descendante des réactifs, il est surmonté d'une zone de mise en température finale de la charge, constituée de solides inertes.

Le propylène d'appoint, dont la pureté doit être supérieure à 90 % volume et la teneur en propane inférieure à 4,5 % volume, est tout d'abord vaporisé par échanges thermiques avec des effluents chauds provenant de traitements de refroidissements ultérieurs.

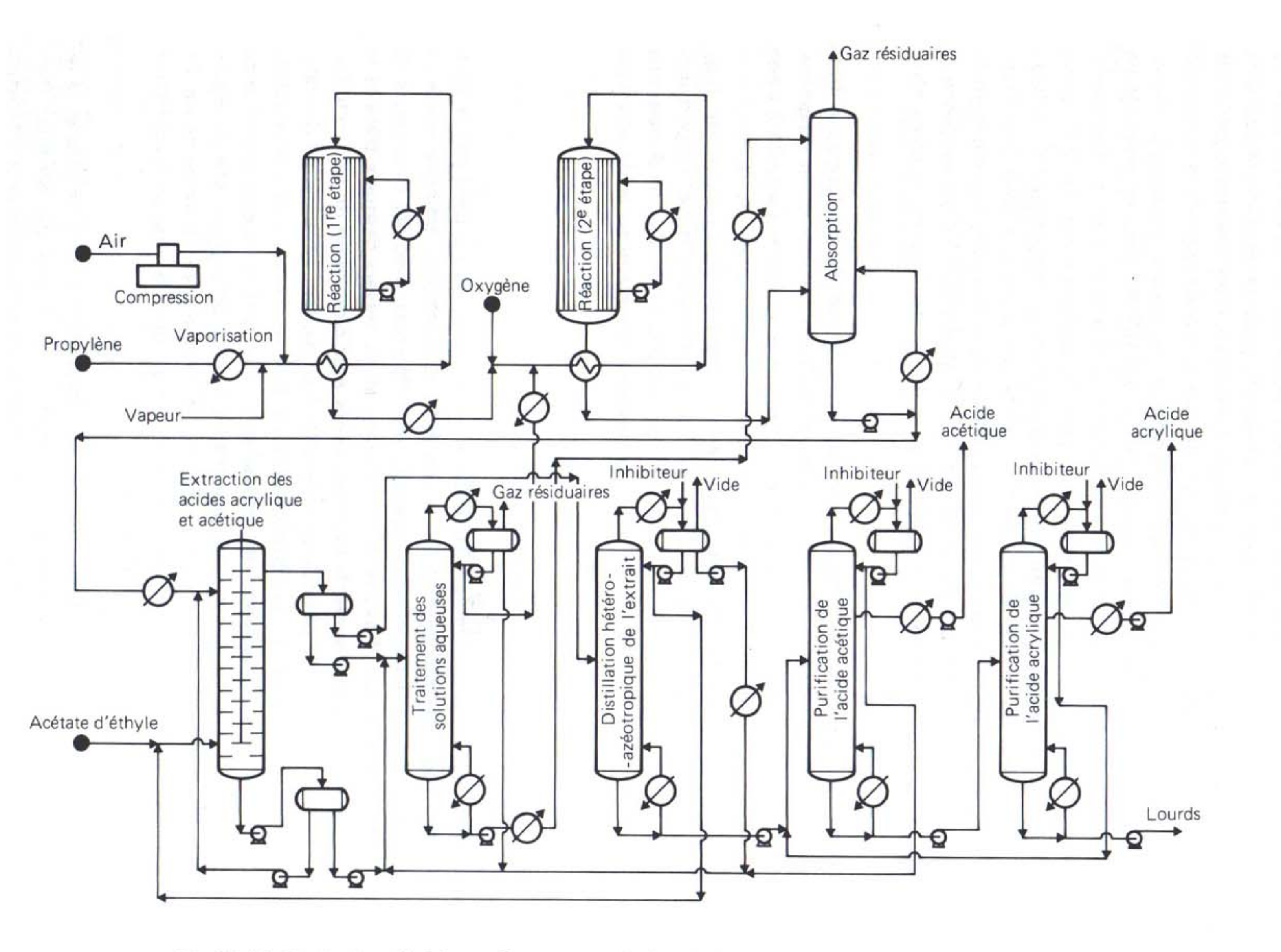


Fig. XI.13. Production d'acide acrylique par oxydation du propylène. Procédé en deux étapes.

Il est ensuite additionné de vapeur d'eau et d'air, de sorte que le mélange obtenu contient en moyenne 4–5 % volume de propylène, 30–40 % volume d'eau et 55–65 % volume d'air. Il est enfin porté à la température requise par croisement avec l'effluent issu de la première étape de la réaction.

Cet effluent, dont la composition en oxygène et vapeur d'eau est réajustée, est directement envoyé à la seconde étape de transformation après réchauffage par échange thermique avec les produits qui en sortent. Au cours des divers refroidissements subis par les gaz convertis, il faut s'assurer, pour éviter des phénomènes de corrosion trop intenses, que leur température reste supérieure à celle de leur point de rosée.

Afin d'empêcher leur évolution ultérieure, les produits formés sont trempés et absorbés. Cette opération, qui ramène la température de 140–150° C à 65–70° C, s'effectue au moyen d'une recirculation à 20–30° C soit d'eau, soit d'un solvant organique de point d'ébullition supérieur à celui de l'acide acrylique (diéthylphtalate par exemple), solution susceptible de simplifier la suite des opérations de purification, mais commercialement peu répandue ; elle est complétée par le recyclage d'une fraction du liquide d'absorption préalablement refoidi à 40–50° C.

Les gaz résiduels sont brûlés ; l'acide acrylique, récupéré en solution aqueuse (20 % poids), est séparé des autres constituants (acroléine, acide acétique notamment) au moyen des traitements suivants :

– Extraction des acides acrylique et acétique à l'aide le plus souvent d'acétate d'éthyle (éventuellement d'acétate de butyle, de xylènes, de diisobutylcétone, d'acrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle, ou encore de solvants plus élaborés seuls ou en mélange). Cette opération s'effectue à contre-courant dans un dispositif du type «Rotating Disk Contactor», à arbre central muni de disques (8 à 10), tournant dans un ensemble de chicanes.

– Distillation sous vide de l'extrait (12 plateaux, 20 kPa abs.) permettant de récupérer en tête un hétéroazéotrope eau-solvant, dont la décantation conduit à recycler à l'extracteur l'acétate d'éthyle et à séparer une phase aqueuse.

– Purification du soutirage riche en acide acrylique par distillations sous vide (7 à 10 kPa abs.) dans deux colonnes (55 et 30 plateaux) fournissant successivement en tête les acides acétique et acrylique glacial (pureté supérieure à 99 % poids). Ces diverses colonnes opèrent en fond à température modérée (70° C) et en présence d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone notamment), afin d'éviter les pertes d'acide acrylique par dimérisation en acide acryloxy-3 propionique.

– Traitement des divers effluents aqueux pour récupérer par simple distillation atmosphérique (65 plateaux) l'acroléine et l'acétate d'éthyle qu'ils ont entraînés.

Au total, le taux de récupération de l'acide acrylique initial est de l'ordre de 95 %.

III.1.2. Les autres voies industrielles d'obtention de l'acide acrylique

Parmi les procédés ayant donné lieu à des réalisations industrielles ou à des développements pilotes importants, on peut citer les voies suivantes :

– **L'hydrolyse de la cyanhydrine d'éthylène,** dont la dernière installation en activité (Union Carbide, Institute W.Va.) a été fermée en 1971 (voir chapitre XI, paragraphe III.2.2). Elle repose sur la production de la cyanhydrine par action de l'acide cyanhydrique sur l'oxyde d'éthylène :

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} + HCN \rightarrow HO - CH_2 - CH_2 - CN$$

puis son hydrolyse en acide acrylique, en milieu sulfurique, selon un schéma réactionnel en deux étapes réalisées simultanément dans la pratique :

$$HO - CH_2 - CH_2 - CN + 2H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} HOCH_2 - CH_2 - COOH + NH_4HSO_4$$

$$\rightarrow CH_2 = CH - COOH + H_2O$$

Le rendement global ne dépasse pas 60 à 70 % mole.

– **La polymérisation de la β-propiolactone** et la distillation destructive à l'eau du polymère obtenu. Cette voie met en œuvre tout d'abord l'obtention de cétène à partir d'acide acétique, puis l'action du formol en présence de chlorure d'aluminium, ou de chlorure de zinc en solution dans l'acétone ou le méthanol :

$$CH_2 = C = O + HCHO \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - & CH_2 & \\ | & | & \\ O & - C & = O \end{matrix}$$

La β-propiolactone est ensuite hydrolysée soit à l'aide d'eau en deux étapes par chauffage vers **100–150° C** puis jusqu'à **260° C,** soit directement (procédé **Celanese**) à 50° C sous vide partiel en présence d'acide phosphorique :

$$\begin{matrix} CH_2 - & CH_2 & \\ | & | & \\ O & - C & = O \end{matrix} \rightarrow \text{polymère} \rightarrow CH_2 = CH - COOH$$

– **La carbonylation oxydante de l'éthylène.** Ce procédé, développé par **Union Oil,** opère en **phase liquide,** entre **135 et 150° C,** sous **7,5.10⁶ Pa abs.,** avec une pression partielle forte en éthylène, faible en oxyde de carbone et en présence d'un système catalytique similaire à celui utilisé dans le procédé Wacker de fabrication d'acétaldéhyde.

Les réactions principales sont alors les suivantes :

$$CH_2 = CH_2 + PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow CH_2 = CH - COOH + Pd + HCl$$

$$Pd + 2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl + PdCl_2$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \rightarrow H_2O + 2CuCl_2$$

Le système catalytique contient divers ajouts, en particulier des chlorures de lithium, de sodium, de rhénium, etc. et du dihydrate d'acétate de lithium ou de sodium. Les principaux sous-produits sont l'acide β-acétoxypropionique, qui se forme surtout lorsque l'acide acétique est employé comme solvant :

$$CH_2 = CH_2 + CO + 1/2\,O_2 + CH_3 - COOH \rightarrow CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

et qui peut être thermiquement redécomposé en acides acétique et acrylique, du gaz carbonique, des polymères, de l'acide propionique, de l'acétate de vinyle et de l'acétaldéhyde.

— Parmi les autres technologies encore pratiquées pour l'obtention directe d'esters acryliques, autrefois employées ou envisagées pour la fabrication d'acide acrylique, on trouve aussi :

. **la synthèse de Reppe à partir d'acétylène,** modifiée par **B.A.S.F.** (voir chapitre XI, paragraphe III.2.3) :

$$4CH \equiv CH + 4H_2O + Ni(CO)_4 + 2HCl \rightarrow 4CH_2 = CH - COOH + NiCl_2 + H_2$$

. **la transformation de l'acrylonitrile :**

$$CH_2 = CH - CN + H_2O \overset{H^+}{\rightleftarrows} CH_2 = CH - CO - NH_2 \overset{H_2O,\,H^+}{\rightleftarrows} CH_2 = CH - COOH + NH_4^+$$

III.2. LES ACRYLATES

De développement industriel plus récent, les esters de l'acide acrylique sont utilisés à la fabrication de polymères et de copolymères. On doit distinguer entre les acrylates de faibles masses moléculaires obtenus par synthèse directe et dont les caractéristiques physiques pour les plus importants d'entre eux au plan commercial figurent dans le tableau XI.8, et les esters supérieurs produits par transestérification à partir de l'acrylate de méthyle notamment.

Tableau XI.8

Nature de l'ester	Température d'ébullition (° C sous P en kPa)	d_4^{20}
Acrylate de méthyle	80 sous 101	0,9535
Acrylate d'éthyle	43 sous 13,7	0,9234
Acrylate de n-butyle	35 sous 1,1	0,8998
Acrylate d'isobutyle	62 sous 6,7	0,8896
Acrylate d'éthyl-2 hexyle	85 sous 1,07	0,8852

Les principaux procédés d'obtention des acrylates de faibles masses moléculaires sont les suivants :

. l'estérification de l'acide acrylique,
. l'hydrolyse et l'estérification de la cyanhydrine d'éthylène,
. la réaction Reppe mettant en jeu l'acétylène, l'oxyde de carbone et un alcool,
. la condensation entre le cétène et le formol,
. l'hydrolyse de l'acrylonitrile et l'estérification du produit obtenu.

III.2.1. La production d'acrylates par estérification de l'acide acrylique (Fig. XI.14)

Cette opération, moyennement endothermique (1), a lieu industriellement en **phase liquide,** à température modérée **(50 à 80° C),** sous faible pression **(20 à 100 kPa abs.),** en présence d'un **catalyseur acide** (acide sulfurique en général, mais éventuellement résine échangeuse d'ions). Elle se déroule dans une colonne d'estérification comportant de l'ordre de 30 plateaux, alimentée en acide acrylique, acide sulfurique et alcool (méthanol, éthanol, etc.) d'appoint ainsi que de recyclage ; la réaction elle-même se produit dans la partie inférieure de la colonne, qui est réglée de façon à récupérer en tête un mélange acrylate-alcool-eau contenant un minimum d'acide acrylique, et en fond une purge riche en acide sulfurique et en produits lourds, qui est neutralisée à la soude ; on en récupère le contenu en alcool pour le recycler à l'estérification par entraînement à la vapeur vers 110–120° C, sous faible pression (40 à 120 kPa abs.).

Le distillat est alors lavé à l'eau, éventuellement additionnée de soude pour neutraliser les traces d'acide acrylique, afin d'en extraire l'alcool ; on opère pour ce faire à contre-courant dans un dispositif du type «Rotating Disk Contactor» (ensemble de

(1) $CH_2=CH-COOH + CH_3-CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-COOCH_2-CH_3 + H_2O$

$\Delta H^{o}_{298} \simeq +35$ kJ/mol

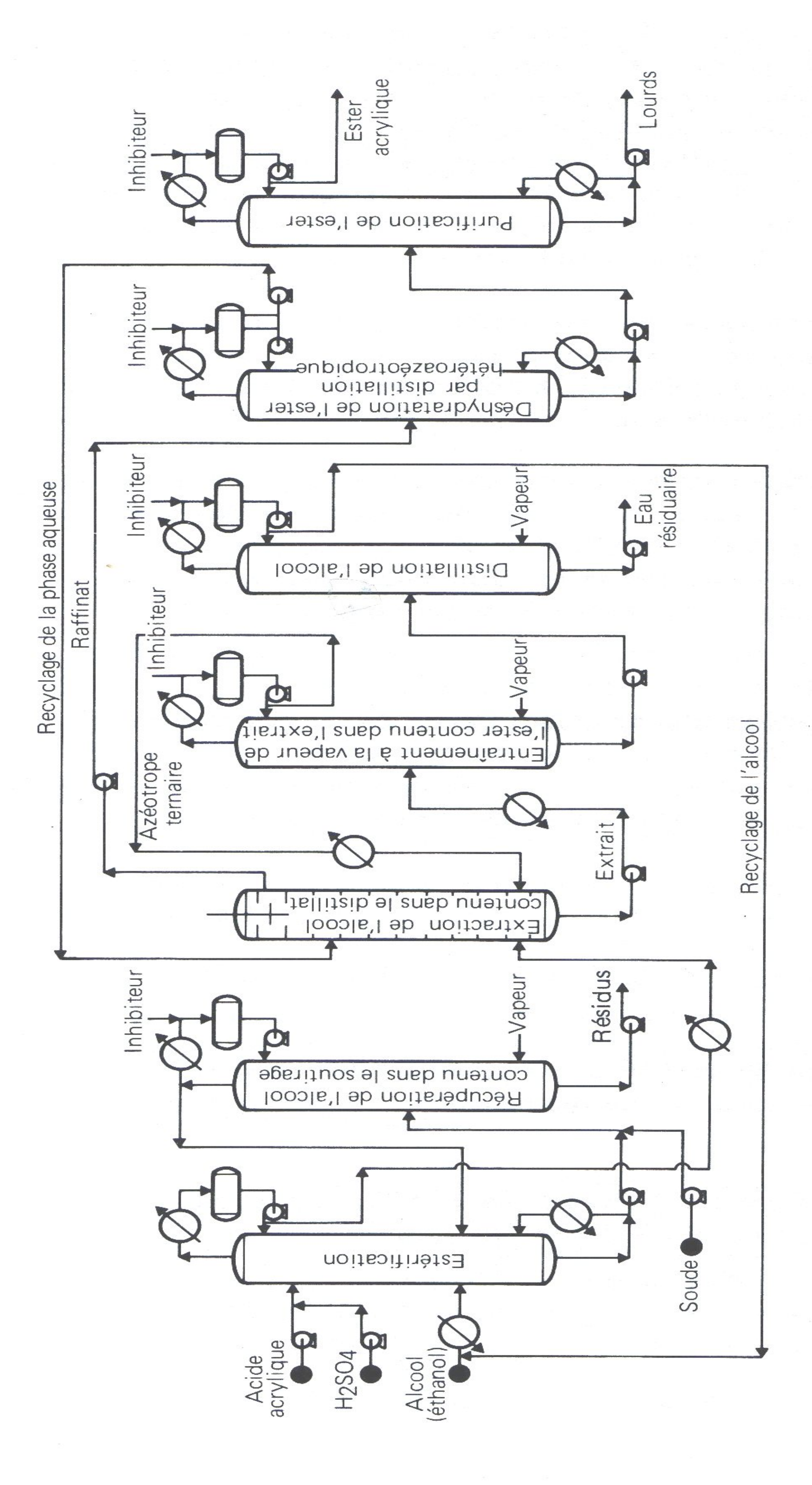


Fig. XI.14. Production d'acrylate par estérification de l'acide acrylique.

disques — 8 à 10 — solidaires d'un arbre central en mouvement entre des chicanes). L'ester récupéré dans le raffinat est déshydraté par distillation hétéroazéotropique (20 plateaux, 50 à 80° C en tête selon la nature de l'ester, sous 20 à 100 kPa abs.) ; la phase organique supérieure provenant de la décantation du distillat sert de reflux ; la couche aqueuse inférieure est recyclée à l'extraction. Le soutirage est repris dans une colonne de finition (20 plateaux, 45 à 100° C en tête, sous 15 à 100 kPa abs.), afin d'obtenir en tête l'acrylate aux spécifications (pureté minimale 98,5–99 % poids). Le fond peut éventuellement subir un entraînement à la vapeur complémentaire pour récupérer son contenu en ester.

Toutes ces distillations sont menées en présence d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone ou son éther monoéthylique : 200 ppm), introduit au niveau des reflux, et dans des conditions modérées de températures de fonds (100 à 110° C maxi.), donc si besoin est sous pression réduite.

Les diverses phases aqueuses, notamment l'extrait à l'eau de l'alcool, sont traitées par entraînement à la vapeur, afin de récupérer en tête un azéotrope ternaire : acrylate-alcool-eau, recyclé à l'extraction (cas du butanol notamment), et en fond un mélange eau-alcool susceptible d'être séparé par distillation azéotropique ou non. Le rendement molaire de l'estérification atteint 90 à 95 % par rapport à l'acide acrylique.

III.2.2. La production d'acrylates à partir de la cyanhydrine d'éthylène

Cette opération s'effectue en deux étapes selon un procédé développé à l'origine par **Rohm et Haas**, puis par **Union Carbide** et abandonné depuis 1971.

— La cyanhydrine est tout d'abord obtenue à partir d'oxyde d'éthylène, selon la réaction suivante :

$$\underbrace{CH_2 - CH_2}_{O} + HCN \rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CN$$

qui se déroule entre **55 et 65° C,** en présence d'un **catalyseur alcalin** constitué d'une solution aqueuse de soude et de diéthylamine. Le produit brut est purifié par distillation sous vide.

— On procède ensuite à l'hydrolyse et à l'estérification en présence d'acide sulfurique et d'un alcool, selon les réactions suivantes :

$$HOCH_2 - CH_2 - CN \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2 = CH - CONH_2.H_2SO_4$$

$$\xrightarrow{ROH} CH_2 = CH - COOR + NH_4HSO_4$$

qui sont réalisées simultanément en **phase liquide, à pression atmosphérique,** vers **150° C,** dans un réacteur revêtu intérieurement de plomb, avec un rapport molaire cyanhydrine/alcool/acide de 1/2/2. Après refroidissement et lavage à l'eau chaude de l'effluent, le méthanol non transformé est récupéré et recyclé ; les autres constituants sont fractionnés et purifiés par distillation. Le rendement molaire en acrylate atteint 80 % par rapport à la cyanhydrine.

III.2.3. La production d'acrylate à partir d'acétylène

Les procédés d'addition d'oxyde de carbone et d'alcool à l'acétylène, pour l'obtention d'acrylates, dérivent de la réaction de Reppe dans laquelle le nickel carbonyle, utilisé en quantité stœchiométrique, fournit à lui seul le CO nécessaire. Dans ces variantes, le nickel carbonyle intervient en proportions semi-catalytiques (procédé **Rohm et Haas**) ou réellement catalytiques (procédé **B.A.S.F.**).

III.2.3.1. La synthèse de Reppe

La réaction mettant en jeu $Ni(CO)_4$ en quantité stœchiométrique se réroule selon un schéma radicalaire en chaîne ; elle est autocatalytique, rapide même à basse température, puisqu'elle a lieu normalement entre **25 et 70° C,** à **pression atmosphérique.** La présence d'une faible teneur du milieu en oxyde de carbone empêche l'amorçage et fait donc office de poison. La transformation globale s'écrit :

$$Ni(CO)_4 + 4HC \equiv CH + 4ROH + 2HCl \rightarrow 4CH_2 = CH - COOR + NiCl_2 + H_2$$

Elle est fortement exothermique : $\Delta H^o_{298} \simeq -250$ kJ/mol d'acrylate (acrylate d'éthyle).

L'hydrogène formé n'apparaît pas ; il est immédiatement consommé par des réactions secondaires conduisant en particulier à la production de propionate, de méthanol, etc.

III.2.3.2. Le procédé Rohm et Haas

Dans ce cas, les réactions stoœchiométrique et catalytique se développent simultanément. La première assure le démarrage ; la seconde domine par la suite, de sorte que l'oxyde de carbone consommé ne provient plus qu'à 20 ou 30 % du nickel carbonyle, l'essentiel devant être apporté par un appoint de CO. La transformation globale s'écrit alors :

$$4HC \equiv CH + 3{,}2\,CO + 0{,}2\,Ni(CO)_4 + 4ROH + 0{,}4HCl$$
$$\rightarrow 4CH_2 = CH - COOR + 0{,}2\,NiCl_2 + 0{,}2\,H_2$$

Le déroulement de la réaction se fait donc en deux temps ; en régime permanent, elle s'effectue à **pression atmosphérique**, vers **30–50° C**, avec un rapport molaire acétylène/oxyde de carbone de l'ordre de 1,1, dans un réacteur agité muni d'une circulation de fluide caloporteur destinée à assurer le contrôle de la température en évacuant les calories dégagées. On utilise également un excès d'alcool (20 %) afin de réduire la viscosité. Il est injecté après avoir servi à laver les gaz sortant de la zone réactionnelle.

Le liquide soutiré du réacteur est refroidi, soumis à une extraction de l'alcool non transformé et des sels par une solution de chlorure de nickel. L'extrait est purifié ; l'alcool récupéré est recyclé. Le raffinat est de son côté neutralisé par du carbonate de sodium afin d'éliminer les acides formés (acides chlorhydrique et acrylique notamment), puis fractionné dans une série de trois colonnes à distiller opérant sous vide en présence d'inhibiteur de polymérisation : la première élimine en tête l'eau et les légers, la seconde produit l'acrylate aux spécifications commerciales, la dernière récupère l'acrylate résiduel qui est alors recyclé à la séparation précédente.

L'unité de Deer Park (Texas) employant la technologie Rohm et Haas a été fermée en 1977.

III.2.3.3. Le procédé B.A.S.F. (Fig. XI.15)

Lorsque le nickel carbonyle est employé en proportions réellement catalytiques, la réaction doit se dérouler dans des conditions opératoires plus sévères, **150–290° C** (en moyenne 225° C), **3 à 20.10^6 Pa abs.** (de préférence 10.10^6 Pa abs.), permettant de maintenir en **phase liquide** le milieu dont l'essentiel est constitué par un solvant, en général du tétrahydrofuranne (THF).

La réaction globale s'écrit :

$$HC \equiv CH + CO + ROH \rightarrow CH_2 = CH - COOR$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -240 \text{ kJ/mol d'acrylate (acrylate d'éthyle)}$$

En fait, sa mise en œuvre industrielle s'effectue en deux étapes avec production tout d'abord d'acide acrylique, puis estérification en acrylate dans une installation séparée. Le schéma de principe de la section de fabrication de l'acide comporte les principales opérations suivantes :

— La préparation du catalyseur à partir de bromure ou de chlorure de nickel et de cuivre et d'un recyclage d'acide acrylique, dans un réacteur agité à double enveloppe.

— La dissolution de l'acétylène dans le tétrahydrofuranne et sa pressurisation.

— La mise en œuvre de la réaction elle-même, par injection de l'oxyde de carbone d'appoint et de recyclage, préalablement recomprimé, dans la solution d'acétylène à laquelle on a joint le catalyseur, au sein d'un réacteur multitubulaire avec circulation de

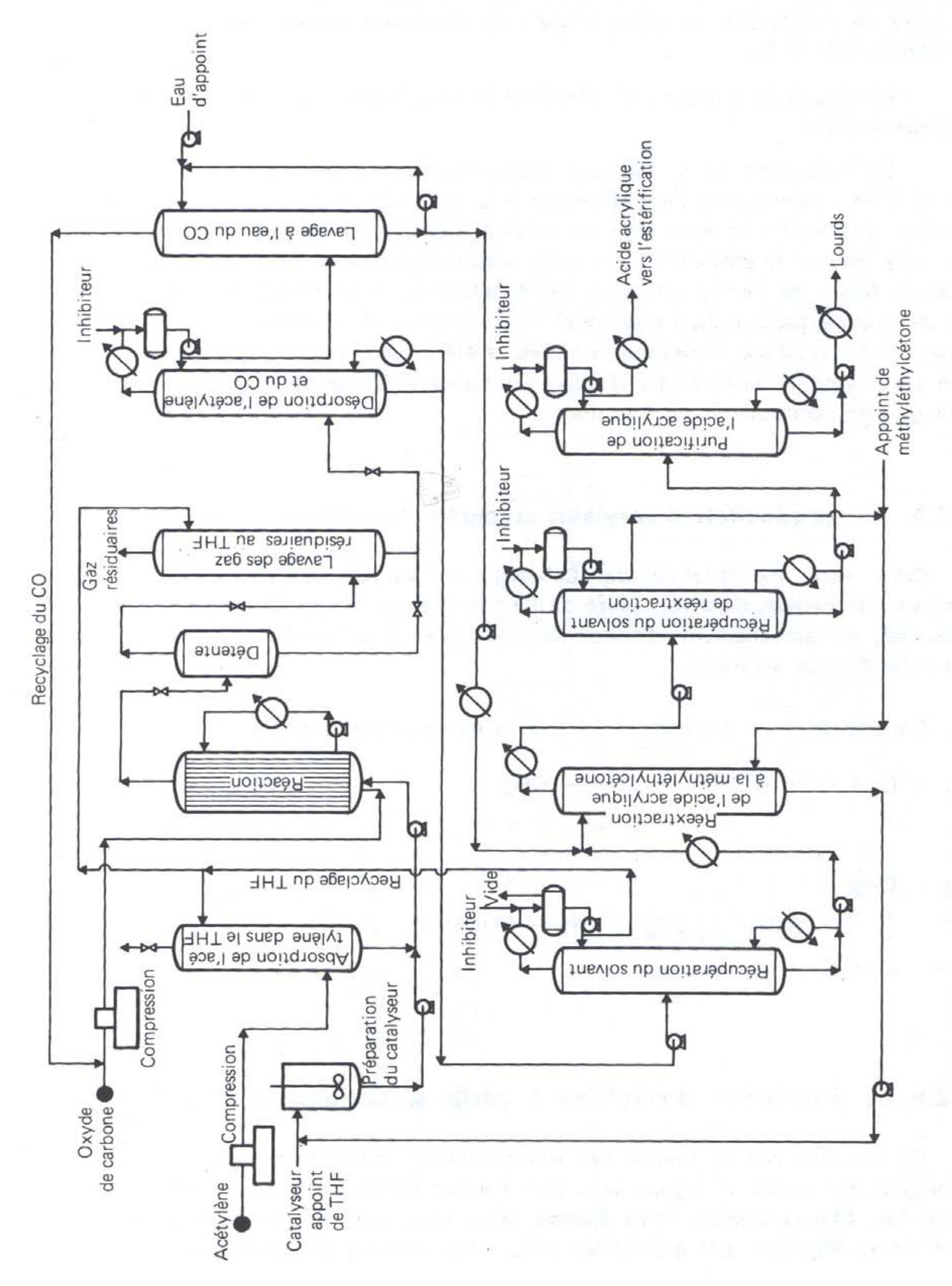


Fig. XI.15. Production d'acide acrylique puis d'acrylate à partir d'acétylène. Procédé B.A.S.F.

fluide caloporteur côté calandre et production de vapeur basse pression. La conversion par passe de l'acétylène est quasi totale ; le rendement molaire par rapport à l'acétylène atteint 70–75 %.

— La séparation des gaz par détente et la récupération par lavage au THF de l'acide acrylique entraîné.

— Le traitement de la fraction liquide (solution d'acide acrylique à 18 % poids dans le THF) comprenant l'entraînement à la vapeur du CO et le lavage à l'eau avant recyclage, la distillation sous vide du solvant, l'extraction de l'acide acrylique à l'aide d'un tiers solvant (méthyléthylcétone), la récupération de ce nouveau solvant et la purification finale de l'acide acrylique par distillations sous vide en présence d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone). L'installation de B.A.S.F. à Freeport (Texas), utilisant cette synthèse de Reppe modifiée, a été arrêtée en 1982 et remplacée par une unité employant la technologie Nippon Shokubai d'oxydation du propylène. Celle de Ludwigshafen continuerait de fonctionner.

III.2.4. La production d'acrylates à partir du cétène et du formol

Cette voie, industrialisée par **Celanese,** qui est un des principaux producteurs mondiaux de cétène, dans son unité de Pampa (Texas) et par **Goodrich** à Calvert City (Alabama), est actuellement abandonnée, aussi bien pour la fabrication d'acrylates que pour celle d'acide acrylique.

Dans le cas de la production d'esters, la transformation globale s'écrit :

$$CH_2 = C = O + HCHO \rightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ O \; - \; C = O \end{matrix} \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -190 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ O \; - \; C = O \end{matrix} + ROH \rightarrow CH_2 = CH - COOR + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -45 \text{ kJ/mol (acrylate d'éthyle)}$$

III.2.5. La production d'acrylates à partir d'acrylonitrile (Fig. XI.16)

Ce procédé, qui se traduit par une oxydation indirecte du propylène, développé à l'origine par **Sohio et Ugine,** puis par diverses sociétés japonaises telles que **Asahi, Osaka Gas, Showa Denka, Toyo Koatsu,** etc., n'est plus utilisé industriellement qu'au Japon et au Mexique. Les principales raisons qui limitent sa commercialisation sont en

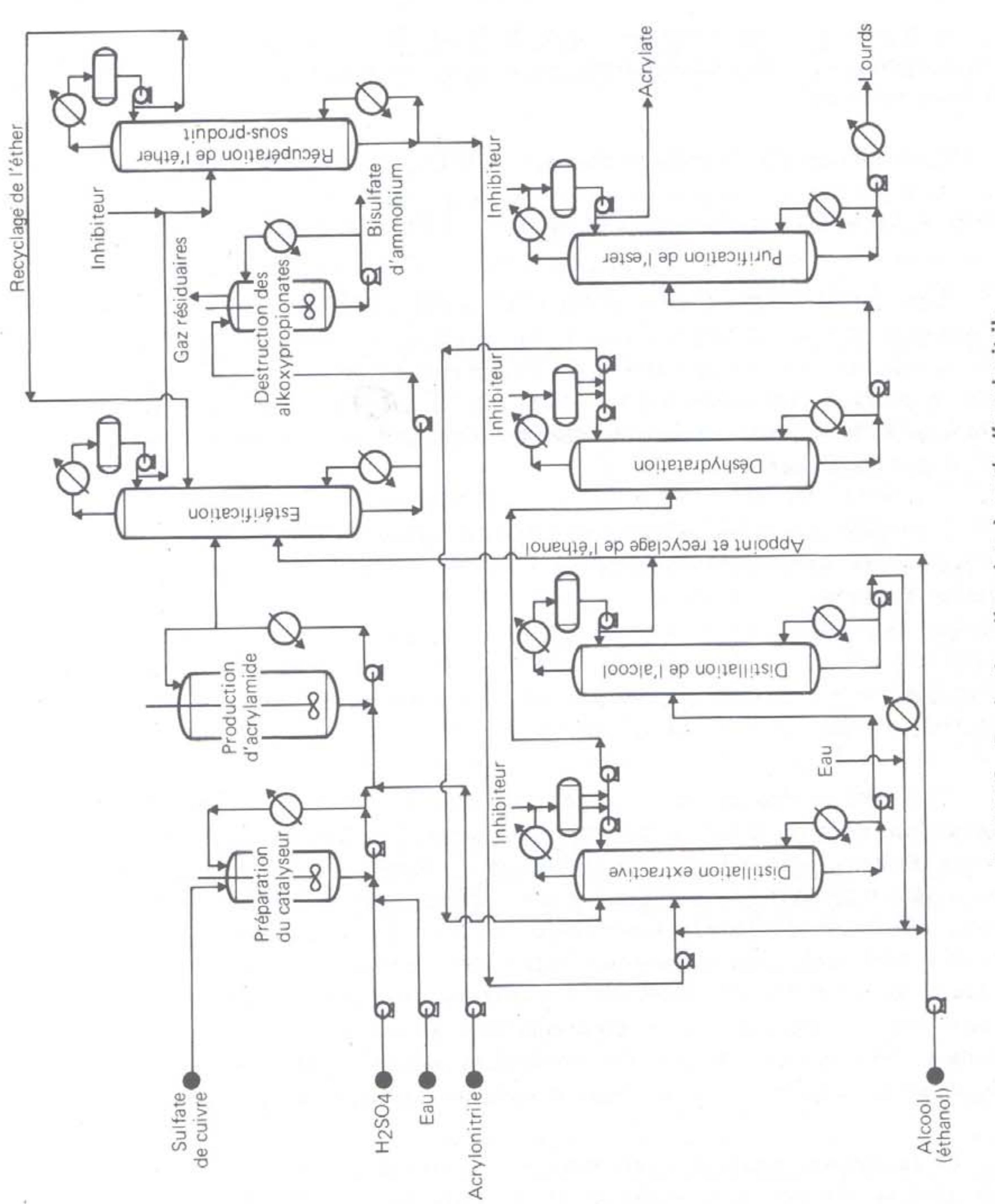


Fig. XI.16. Production d'acrylate à partir d'acrylonitrile.

en effet d'une part son faible rendement global comparé à celui de l'oxydation directe du propylène, d'autre part la sous-production en quantités importantes de résidus sulfuriques susceptibles d'être transformés en sulfate d'ammonium : près de deux tonnes par tonne d'acrylate.

Il repose sur l'hydrolyse en milieu acide sulfurique de l'acrylonitrile en sulfate d'acrylamide, suivie de l'estérification en acrylate en présence d'un alcool selon les réactions suivantes :

$$CH_2 = CH - CN + H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CH_2 = CH - CO - NH_2, H_2SO_4$$

$$CH_2 = CH - CO - NH_2, H_2SO_4 + ROH \rightarrow CH_2 = CH - COOR + NH_4HSO_4$$

Bien que la transformation de l'acrylonitrile en sulfate d'acrylamide soit soigneusement contrôlée, en limitant la teneur en eau du milieu et le temps de séjour (5 à 10 min) dans le réacteur, une faible fraction est hydrolysée en acide acrylique. Cette réaction a lieu à **pression atmosphérique,** vers **145–155° C,** en présence d'une solution d'**acide sulfurique** à 85 % poids, dans un équipement agité à double enveloppe, avec une conversion par passe supérieure à 95–97 %.

L'effluent obtenu en sortie est directement **estérifié** vers **160–180° C,** conditions qui permettent également la transformation de l'acide acrylique sous-produit dans une colonne à garnissage opérant à pression atmosphérique. Au sommet, on récupère un mélange : acrylate/alcool en excès/eau, et en fond un autre constitué d'acide sulfurique, de bisulfate d'ammonium et de sous-produits organiques lourds, tels que les alkoxy-3 propionates, que l'on peut décomposer thermiquement pour permettre la valorisation du sulfate d'ammonium comme engrais.

L'effluent de tête est fractionné pour récupérer tout d'abord par distillation l'éther sous-produit, dont on limite la formation en ajustant la teneur en eau et en le recyclant à l'estérification, afin d'établir un régime de concentration stationnaire. L'alcool est ensuite séparé par distillation extractive, avec obtention en soutirage d'un mélange eau-alcool, purifié par distillation, azéotropique ou non, avant recyclage et production en tête d'un hétéroazéotrope acrylate-eau (avec l'acrylate d'éthyle $E_{1,013}$ = 81° C, teneur en eau (% poids) = 15). Par décantation, il se forme deux phases : la couche aqueuse inférieure sert de reflux, la fraction organique riche en acrylate est déshydratée puis purifiée dans une colonne de finition. Ces distillations se font en présence d'un inhibiteur de polymérisation (hydroquinone) et dans des conditions de température modérée.

Le rendement global de l'opération par rapport à l'acrylonitrile atteint 85–90 % mole. Diverses sociétés, comme **Mitsubishi,** ont développé des techniques de fabrication d'acrylamide qui correspondent à la première étape du schéma de principe envisagé.

III.2.6. La production d'acrylates de masses moléculaires élevées

Ces acrylates sont le plus souvent fabriqués en discontinu étant donné les faibles tonnages requis. Par ailleurs, les alcools correspondants sont en général peu solubles dans l'eau et ainsi difficilement récupérables par extraction (t-butanol, éthyl-2 hexanol par exemple).

On les obtient soit par estérification directe à partir de l'acide acrylique, soit par transestérification sur les acrylates de faibles masses moléculaires (acrylate de méthyle et d'éthyle).

L'estérification directe a lieu en présence d'**acide sulfurique** ou toluène sulfonique ou encore de résines sulfoniques échangeuses de cations, à **pression atmosphérique** et à des températures de **20 à 120° C** selon l'ester. Pour retirer l'eau produite au cours de la réaction, on fait appel à des solvants ; l'acide acrylique résiduel et le catalyseur sont neutralisés et l'acrylate purifié par distillation. Le rendement global de l'opération atteint 80–90 % mole.

La transestérification, utilisée notamment pour la production d'esters fonctionnels, est représentée par la réaction suivante :

$$CH_2 = CH - CO_2R + R'OH \rightarrow CH_2 = CH - CO_2R' + ROH$$

Elle se déroule à **pression atmosphérique**, en présence de catalyseurs à base d'**acides forts** (acide sulfurique) ou de **titanates d'alkyles** (titanate de tétraisopropyle) pour l'obtention d'acrylates supérieurs, de phénoxydes de sodium, d'alkoxydes de magnésium ou de thallium, d'oxydes d'alkylétain, etc. pour celle d'esters fonctionnels. Le niveau de température est réglé de façon à permettre, dès sa formation, l'évacuation de l'alcool sous-produit par distillation azéotropique avec l'ester dont il est issu (azéotrope éthanol-acrylate d'éthyle par exemple). Eventuellement, on fait appel à un tiers corps comme le cyclohexane (azéotrope éthanol-cyclohexane). Après séparation du système catalytique, l'effluent liquide du réacteur est fractionné et purifié sous vide en présence d'un inhibiteur de polymérisation (phénothiazine par exemple).

Certains esters supérieurs (acrylates d'hydroxyéthyle ou d'hydroxy-2 propyle) sont également obtenus par action de l'oxyde d'éthylène sur l'acide acrylique en présence de catalyseurs à base d'amines tertiaires, de sels d'ammonium quaternaires, de résines échangeuses d'ions, etc.

III.3. LES METHACRYLATES

L'acide méthacrylique ($d_4^{20} = 1{,}015$, F = 16° C, $E_{1,013} = 163°$ C) n'est généralement pas valorisé comme tel ; il est le plus souvent transformé immédiatement en méthacrylate de méthyle ($d_4^{20} = 0{,}936$, $E_{1,013} = 100°$ C) qui constitue l'ester le plus employé et dont le marché se développe à un rythme accru, notamment aux Etats-Unis (43 % de la capacité mondiale), en Europe de l'Ouest (près de 33 %) et au Japon (de l'ordre de 20 %).

Il existe actuellement deux grandes voies industrielles d'obtention du méthacrylate de méthyle :

— Les procédés reposant sur la formation de la cyanhydrine d'acétone comme produit intermédiaire ; ce sont les seuls utilisés en Europe de l'Ouest et aux Etats-Unis, et les plus répandus dans le monde, puisqu'ils représentent plus de 95 % des capacités installées.

— Les procédés comportant la fabrication d'alcool butylique tertiaire puis de méthacroléine qui, peu commercialisés à l'heure actuelle, sont susceptibles dans un proche avenir de déplacer les technologies classiques.

Les premiers partent en fait de propylène, les seconds d'isobutane ou d'isobutène, dont l'oxydation par les oxydes d'azote et l'acide nitrique en acide α-hydroxyisobutyrique, intermédiaire de la fabrication de l'acide méthacrylique, a déjà donné lieu à des développements **(Nissan)** et réalisations **(Escambia)** industrielles à présent abandonnés.

Il existe par ailleurs de nombreuses recherches en cours pour mettre au point de nouveaux procédés au départ d'éthylène, de propylène et d'isobutène.

III.3.1. L'obtention de méthacrylate de méthyle à partir d'acétone et d'acide cyanhydrique.

III.3.1.1. Le principe de la transformation

Elle comporte quatre étapes principales :

. La préparation de l'acide cyanhydrique.

. La condensation de l'acétone et de l'acide cyanhydrique en cyanhydrine d'acétone.

. La transformation en milieu acide de la cyanhydrine en sulfate de méthacrylamide.

. L'hydrolyse ou l'estérification de l'amide en acide ou ester.

a) La préparation de l'acide cyanhydrique

On l'obtient souvent comme sous-produit de la fabrication de l'acrylonitrile (voir chapitre XI, paragraphe IV) ; mais il est de moins en moins disponible par cette voie, compte tenu à la fois de l'amélioration des rendements des techniques d'obtention de l'acrylonitrile et de la progression plus rapide des débouchés du méthacrylate de méthyle. Aussi le produit-on par synthèse directe à partir d'hydrocarbures, selon trois schémas principaux :

— Le **procédé Andrussow**, qui réalise l'ammoxydation du méthane :

$$CH_4 + NH_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -480 \text{ kJ/mol}$$

selon donc une réaction fortement exothermique, en présence d'air, entre **1 100 et 1 200° C**, avec un rapport volumique air/CH_4/NH_3 de 5/1/1 et sur un catalyseur à base de **platine** (90 %) et de **rhénium** (10 % poids). L'effluent gazeux obtenu, relativement dilué puisqu'il ne contient que 6 à 8 % volume de HCN, doit être rapidement trempé à 400° C pour éviter toute évolution secondaire. Le rendement molaire atteint environ 80 %.

— Le procédé B.M.A. **(Blausaüre Methan Ammoniak) de Degussa,** qui effectue la transformation en l'absence d'oxygène :

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} \simeq 250 \text{ kJ/mol}$$

selon une réaction endothermique, mise en œuvre dans des tubes en alumine frittée, recouverts de **platine** et portés à **1 200–1 300° C** par chauffage externe. La concentration en HCN de l'effluent formé est beaucoup plus élevée ; elle atteint 20 % volume environ, ce qui facilite ainsi sa récupération. Le rendement est également amélioré : 85 % en mole.

— Le procédé **Fluohmic de Degussa,** variante du précédent, qui utilise le propane comme matière première :

$$C_3H_8 + 3NH_3 \rightarrow 3HCN + 7H_2 \qquad \Delta H^o_{298} \simeq 635 \text{ kJ/mol de propane}$$

La transformation se déroule en l'absence de catalyseur, vers **1 500° C,** sur un lit fluidisé de coke de pétrole qui permet la conversion complète des réactifs ; les rendements molaires sont de l'ordre de 85 à 90 % à la fois par rapport au propane et à l'ammoniac.

b) La condensation de l'acétone et de l'acide cyanhydrique

Cette opération, moyennement exothermique et équilibrée :

$$CH_3 - CO - CH_3 + HCN \rightleftarrows (CH_3)_2 - COH - CN \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -45 \text{ kJ/mol}$$

est favorisée à basse température et par la présence de **composés alcalins** (soude, baryte, potasse, carbonate de potassium, phosphate de calcium, etc.) déposés sur silice. Elle s'effectue à **pression atmosphérique,** à une température de l'ordre de **25 à 40° C,** en **phase liquide,** avec un rapport molaire HCN/acétone de l'ordre de 0,7 à 1,1. La conversion de l'acide cyanhydrique est quasi complète ; les rendements molaires atteignent plus de 90 % par rapport aux deux réactifs de départ.

c) L'obtention du sulfate de méthacrylamide

Elle se déroulerait, en présence d'**acide sulfurique** à 98 % poids, selon le schéma réactionnel suivant :

$$(CH_3)_2 - COH - CN + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - CN + H_2O$$

$$(CH_3)_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - CN + H_2SO_4 \rightarrow [(CH_3)_2\, \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - C^+ = NH.HSO_4^-]$$

$$[(CH_3)_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - C^+ = NH.HSO_4^-] + H_2O \rightarrow (CH_3)_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - CONH_2.H_2SO_4$$

$$(CH_3)_2 - \underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{C}} - CONH_2.H_2SO_4 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO - NH_2.H_2SO_4 + H_2SO_4$$

Il s'agit d'une hydrolyse en deux étapes qui, dans sa première phase, réclame des réactifs anhydres afin d'éviter la formation d'α-hydroxylamide, plus difficilement converti en sulfate de méthacrylamide. Elle a lieu en **milieu liquide**, à **pression atmosphérique**, tout d'abord aux environs de **80—110° C**, puis de **125—145° C** pour compléter la transformation, avec des temps de séjour de l'ordre de 1 h, un rapport molaire H_2SO_4/cyanhydrine d'acétone de 1,5 à 2,0 et un rendement de 95 à 98 % mole. Les principaux sous-produits sont l'oxyde de carbone et l'acide acétone disulfonique. Pour éviter la formation de polymères, il faut opérer en présence d'inhibiteur (phénol, phénothiazine, soufre, etc.).

d) L'hydrolyse ou l'estérification du sulfate de méthacrylamide

Selon le réactif employé, eau ou alcool (méthanol), on obtient les réactions suivantes :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO - NH_2.H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH + NH_4\,HSO_4$$

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO - NH_2.H_2SO_4 + ROH \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOR + NH_4\,HSO_4$$

Elles peuvent être mises en œuvre :

— Soit à **pression atmosphérique**, vers **80—110° C**, en présence d'un excès de méthanol aqueux, avec des temps de séjour de 2 à 4 h.

— Soit sous pression **(0,8.10⁶ Pa abs.)**, vers **100—150° C**, avec des temps de séjour inférieurs à 1 h et en excès d'acide sulfurique (10 % mole par rapport au méthanol), à 0,02 % mole d'eau maximum, dans des réacteurs agités à double enveloppe ou équipés de refroidissements intermédiaires, afin d'évacuer les calories dégagées par la réaction et contrôler le niveau thermique. Le rendement de la transformation atteint 90 % mole par rapport à la cyanhydrine d'acétone de départ et 80 à 90 % mole par rapport au méthanol. Les principaux sous-produits formés sont : l'éther diméthylique, le formiate de méthyle, l'acétone, l'acide α-hydroxyisobutyrique, l'α-hydroxyisobutyrate de méthyle et le β-méthoxyisobutyrate de méthyle. Il est également nécessaire d'employer des inhibiteurs de polymérisation.

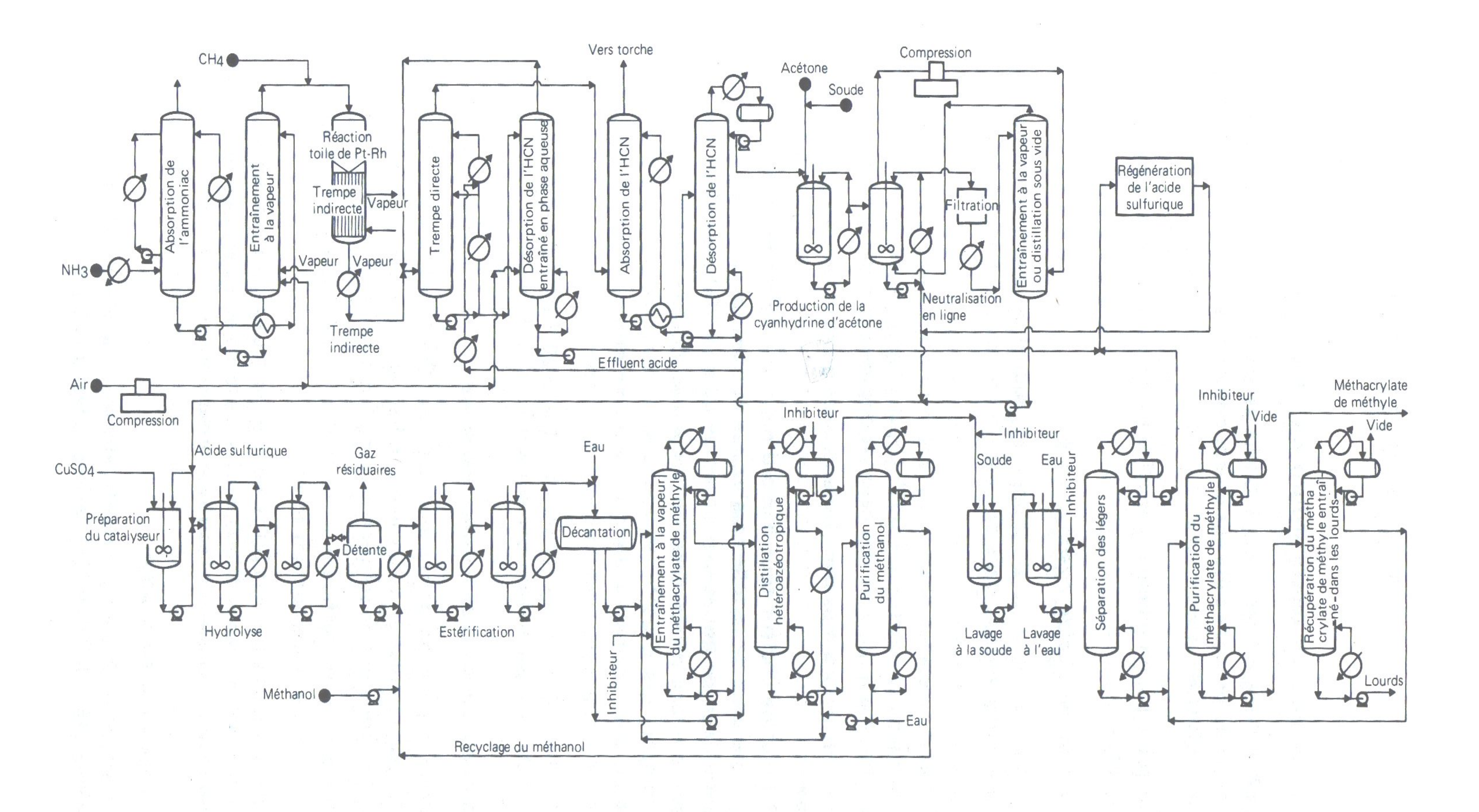


Fig. XI.17. Production de méthacrylate de méthyle à partir d'acétone et d'acide cyanhydrique.

III.3.1.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.17)

Développé à l'origine par **I.C.I.**, modifié et amélioré ensuite par **Du Pont, Rohm et Haas,** etc., ce type de procédé a été également commercialisé par **Asahi, Mitsubishi, Montedison, Norsolor, P.C.U.K.,** etc.

Dans son principe, un schéma type d'installation industrielle comporte les principales opérations suivantes :

a) Production de l'acide cyanhydrique

— Préparation du mélange air-ammoniac, auquel on ajoute le méthane de charge par absorption d'ammoniac gazeux dans de l'eau froide, puis entraînement par de l'air et de la vapeur d'eau.

— Réaction du mélange obtenu par circulation à travers une toile catalytique à base de platine et de rhénium, portée à 1 000° C par passage d'un courant électrique et maintien du niveau thermique à l'aide des calories dégagées par la transformation.

— Trempe en trois temps des effluents avec production de vapeur au cours des deux premières phases :

. transfert indirect de chaleur tout d'abord dans une chaudière verticale, disposée immédiatement au-dessous de la toile catalytique et dont les tubes sont en aluminium, puis dans un rebouilleur, ce qui abaisse la température à 300 puis 150° C ;

. transfert par contact direct avec un recyclage liquide froid d'acide sulfurique qui abaisse la température à 20° C et assure simultanément la neutralisation de l'ammoniac en excès, avec formation de sulfate d'ammonium, dont on récupère le contenu en acide cyanhydrique par entraînement à la vapeur.

— Absorption par de l'eau froide de l'acide cyanhydrique présent dans les gaz issus de la trempe finale et régénération par entraînement à la vapeur.

b) Production de la cyanhydrine d'acétone

— Réaction à pression atmosphérique, vers 30—35° C, dans une série de réacteurs agités, refroidis par circulation externe du milieu au travers d'un échangeur, entre l'acide cyanhydrique, l'acétone et une solution alcaline (ammoniaque ou soude à 25 % poids, etc.).

— Neutralisation de l'effluent avec de l'acide sulfurique à 98 % poids et filtration pour éliminer le sulfate d'ammonium formé.

— Distillation sous vide, vers 30° C en tête, en deux temps avec séparation tout d'abord des légers (acétone, acide cyanhydrique, etc.) et de la majeure partie de l'eau, qui sont alors recyclés, puis élimination poussée de l'eau avec obtention en fond de cyanhydrine à 98 % poids.

c) Hydrolyse et estérification

— Réaction entre la cyanhydrine d'acétone et l'acide sulfurique concentré formant le sulfate de méthacrylamide, dans une série de réacteurs agités à double calandre et munis

d'une circulation externe du milieu au travers d'un échangeur, vers 130–150° C, sous 0,7–0,8.10^6 Pa abs. Refroidissement à 60° C et détente permettant d'éliminer les légers (CO, HCN, acétone, etc.).

— Addition de méthanol aqueux (pour éviter la formation d'éther diméthylique), d'appoint et de recyclage ; estérification dans une série de réacteurs agités refroidis comme les précédents, après réchauffage de la charge à 110° C et repressurisation sous 0,6 à 0,7.10^6 Pa abs. Le niveau thermique doit être tel qu'il évite la cristallisation du bisulphate d'ammonium.

d) Séparation et purification du méthacrylate de méthyle

— Refroidissement et décantation en deux phases de l'effluent issu de l'estérification : la couche aqueuse riche en sulfate dissous est soumise à un entraînement à la vapeur pour récupérer le méthacrylate qu'elle contient et le joindre à la fraction organique. Celle-ci est fractionnée.

— Séparation de l'azéotrope eau-ester par distillation hétéroazéotropique ($E_{1,013}$ = 83° C, teneur en eau (% poids) = 14), en présence d'eau d'appoint et d'un inhibiteur de polymérisation (≃ 50 plateaux) : la phase aqueuse obtenue par décantation sert de reflux ; la phase organique à 97 % poids d'ester est purifiée, après neutralisation. Le soutirage, constitué d'eau et de méthanol est redistillé (≃ 35 plateaux) ; l'alcool récupéré en tête est recyclé.

— Purification du méthacrylate de méthyle par distillation dans une série de trois colonnes opérant sous vide et en présence d'un inhibiteur de polymérisation : la première (≃ 25 plateaux) permet de retirer les légers (éther diméthylique, eau, etc.), la seconde (25–30 plateaux) d'obtenir l'ester aux spécifications commerciales en éliminant les lourds sur lesquels on récupère dans la dernière colonne le méthacrylate entraîné, qui est alors recyclé à la précédente.

e) Traitement des rejets et régénération de l'acide sulfurique

Les diverses solutions aqueuses de bisulfate, sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique peuvent être soit valorisées comme engrais après un traitement complémentaire, soit retransformées en acide sulfurique concentré. Pour ce faire, elles sont incinérées en présence de méthane et d'air, vers 1 000° C, sous 1.10^6 Pa abs. L'anhydride sulfureux contenu dans l'effluent est, après refroidissement, transformé tout d'abord en anhydride sulfurique par passage sur un catalyseur à base de pentoxyde de vanadium, puis en acide sulfurique à 98 % poids par addition de vapeur d'eau.

III.3.2. L'obtention de méthacrylate de méthyle à partir d'alcool butylique tertiaire

L'alcool butylique tertiaire actuellement disponible dans l'industrie provient de deux sources principales :

— Il intervient comme coproduit dans la fabrication de l'oxyde de propylène, selon la technologie **Oxirane** d'hydroperoxydation de l'isobutane (voir chapitre VII, paragraphe II.4.2).

– On l'obtient aussi par hydratation, sulfurique ou sur résines échangeuses d'ions, de l'isobutène contenu dans les coupes C_4 de vapocraquage catalytique (voir chapitre IX, paragraphe III.3).

Cette seconde voie est à l'origine de l'alcool employé par **Mitsubishi Rayon** dans son unité de Ohtake (40 000 t/a) et **Nippon Shokubaï** dans son installation de Himeji (15 000 t/a) pour fabriquer le méthacrylate de méthyle.

III.3.2.1. Le principe de la transformation

La conversion de l'alcool butylique tertiaire en méthacrylate de méthyle a lieu en trois étapes :

– Oxydation de l'alcool en méthacroléine

$$(CH_3)_3 - C - OH + O_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CHO + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -275 \text{ kJ/mol}$$

– Oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CHO + 1/2\, O_2 \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -245 \text{ kJ/mol}$$

– Estérification de l'acide méthacrylique en méthacrylate de méthyle :

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH + CH_3OH \rightarrow CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - C - COOCH_3 + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} \simeq +1{,}2 \text{ kJ/mol}$$

Ce schéma réactionnel est très proche de celui mis en œuvre de plus en plus pour la production d'acrylates à partir de propylène (voir chapitre XI, paragraphe III.1.1).

– La **première réaction** se déroule en **phase vapeur**, entre **330–360° C**, sous faible pression **(0,3–0,4.10⁶ Pa abs.)**, en présence d'air et de vapeur d'eau dans un rapport molaire t-butanol/air/vapeur de l'ordre de 1/10–15/6–12, sur un catalyseur à base d'**oxydes mixtes** de molybdène, cobalt, bismuth, fer, nickel et d'ajouts de dérivés de métaux alcalins, antimoine, tellure, phosphore, tungstène, étain, manganèse, etc. Avec des temps de séjour de 2 à 3 s, le rendement molaire en méthacroléine dépasse 85 % pour une conversion par passe quasi totale du t-butanol. Les principaux sous-produits formés sont des légers (CO, CO_2, isobutène), des acides acétique et méthacrylique, des lourds.

Cette réaction a été étudiée et développée notamment par **Halcon, Japan Catalytic Chemical** (Nippon Shokubaï), **Mitsubishi Rayon, Nippon Kayaku, Sumitomo Chemical**, etc.

— La **deuxième transformation** a lieu également en **phase vapeur** dans les installations industrielles, de préférence entre **300 et 350° C,** sous **0,1 à 0,5.10^6 Pa abs.,** en présence d'air dilué par de l'azote ou non et par de la vapeur d'eau, afin d'éviter le domaine d'inflammabilité et de faciliter le contrôle du niveau thermique du milieu réactionnel. Une composition type de la charge est dans ces conditions la suivante (% volume) :

Méthacroléine	3– 6
Vapeur d'eau	20–75
Azote	0–50
Air	10–60.

Les systèmes catalytiques employés sont à base de **molybdène** et de **phosphore** ; ils comportent aussi divers ajouts (oxydes de bismuth, antimoine, thorium, chrome, cuivre, zirconium, etc.) et se présentent sous la forme de phosphomolybdates complexes ou mieux d'hétéropolyacides déposés sur un support inerte (carbure de silicium, alumine α, terres de diatomées, oxyde de titane, etc.). Ils se distinguent donc sensiblement des catalyseurs d'obtention de l'acide acrylique qui, dans le cas présent, n'offrent pas une activité suffisante.

Avec des temps de séjour de 2 à 5 s, la conversion par passe est supérieure à 90–95 % et le rendement molaire en acide méthacrylique atteint 85–90 %. Les principaux sous-produits formés sont l'acide acétique, l'acétone, l'acide acrylique, CO, CO_2, etc.

Les développements les plus importants dans ce domaine ont été effectués par **Asahi Glass, Daicel, Japan Catalytic Chemical, Japanese Geon, Mitsubishi Rayon, Nippon Kayaku, Standard Oil, Sumitomo Chemical, Toyo Soda, Ube,** etc.

Certains procédés en **phase liquide,** opérant aux environs de **30° C,** en présence de catalyseur à base d'**argent ou de cobalt en milieu alcalin,** ont été étudiés par **Arco, Asahi, Sumitomo, Union Carbide,** etc.

— L'**estérification** enfin est une réaction équilibrée (85 % de méthacrylate de méthyle), susceptible d'être poursuivie à son terme en éliminant dès sa formation l'un des produits obtenus ou même les deux. Elle se déroule de préférence en **phase liquide,** en présence d'**acide sulfurique** ou de résines échangeuses de cations comme catalyseur, avec un léger excès de méthanol (1,2/1 en moles), dans des conditions de température **(110–115° C)** et de pression **(30 à 50 k Pa abs.)** permettant de limiter les réactions de polymérisation ; l'addition d'un inhibiteur (hydroquinone par exemple) est également pratiquée. Avec un temps de séjour de l'ordre de 1 h, la conversion par passe est totale et le rendement molaire proche de 99 %.

III.3.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XI.18)

Le schéma de principe de l'installation comporte les principales opérations suivantes :

a) Oxydation de l'alcool butylique tertiaire en méthacroléine

— Transformation de l'alcool pur ou en mélange avec de l'eau, à la composition de l'azéotrope ($E_{1,013}$ = 79,9, teneur en eau (% poids) = 12) préalablement vaporisé, additionné d'air et de vapeur d'eau, puis porté à la température requise dans un réacteur multitubulaire

opérant vers 330° C, sous 0,35.10^6 Pa abs. Le contrôle du niveau thermique s'obtient par évacuation des calories dégagées par la réaction au moyen d'une circulation côté calandre d'un fluide caloporteur assurant la production de vapeur basse pression. Périodiquement, le catalyseur contenu dans les tubes doit être régénéré par combustion ménagée des dépôts carbonés.

— Séparation et purification de la méthacroléine. Afin d'optimiser le bilan énergétique, cette opération peut s'effectuer à l'issue de la seconde oxydation, à laquelle est donc envoyé directement l'effluent obtenu par transformation de l'alcool. Dans le cas contraire, après refroidissement jusqu'à 40° C et condensation partielle par échanges thermiques indirects et directs, les condensats formés subissent un entraînement à la vapeur par rebouillage pour récupérer la méthacroléine dissoute ; les vapeurs résiduelles sont soumises à une absorption de la méthacroléine qu'elles contiennent par lavage à l'acide acétique et à l'eau ; la régénération s'obtient par entraînement à la vapeur par rebouillage, donnant un produit pur à 98 % poids.

b) Oxydation de la méthacroléine en acide méthacrylique

— Transformation de la méthacroléine d'appoint et de recyclage, préalablement vaporisée, additionnée d'air et de vapeur d'eau, puis portée à la température requise ; l'opération s'effectue dans un réacteur multitubulaire avec circulation de fluide caloporteur côté calandre assurant la production de vapeur basse pression ; il opère vers 300° C, sous 0,3. 10^6 Pa abs. Périodiquement, le catalyseur contenu dans les tubes doit être régénéré par combustion ménagée des dépôts carbonés.

— Refroidissement de l'effluent gazeux jusqu'à 40—45° C par échanges thermiques indirects et directs avec lavage des gaz résiduels qui, après purge, sont recomprimés et recyclés.

— Déshydratation de l'acide méthacrylique brut par distillation hétéroazéotropique de l'eau en présence d'un solvant (cétone), dont on récupère les traces dissoutes dans la phase aqueuse par entraînement à la vapeur par rebouillage ; ce traitement est également employé pour séparer la méthacroléine existant dans la phase organique et la recycler.

— Purification de l'acide méthacrylique déshydraté dans une série de trois colonnes à distiller sous vide, séparant en tête successivement l'acide acétique sous-produit et les légers (45 à 50 plateaux), l'acide méthacrylique à 99,9 % poids (10 à 15 plateaux) et les quantités résiduelles entraînées dans les lourds.

c) Estérification de l'acide méthacrylique

— Transformation de la charge, en présence d'acide sulfurique à 98 % poids et de méthanol, vers 115—120° C, à pression atmosphérique, dans un réacteur agité équipé d'une double enveloppe ou réchauffé par circulation externe du milieu à travers un échangeur.

— Couplage du réacteur avec une colonne à distiller opérant sous vide, directement sur les effluents sortant en phase gazeuse afin de séparer en fond, et recycler immédiatement, l'acide méthacrylique non transformé et obtenir en tête, après refroidissement

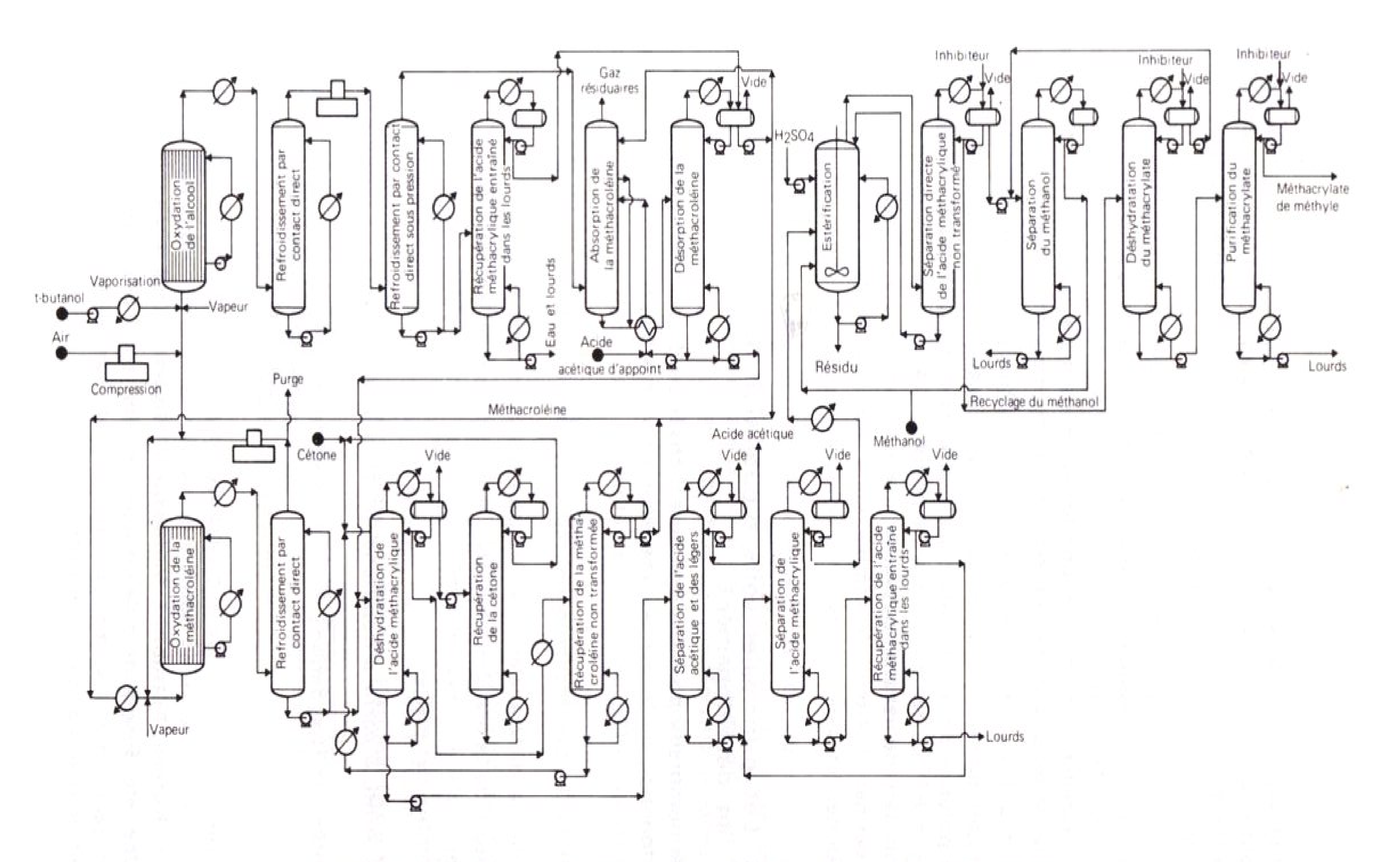


Fig. XI.18. Production de méthacrylate de méthyle à partir d'alcool butylique tertiaire.

et décantation, deux couches aqueuses ; la plus lourde est riche en méthanol ; la plus légère, dont une partie sert de reflux, contient l'essentiel du méthacrylate formé. Cette manière de faire assure l'élimination des produits du milieu réactionnel et permet d'obtenir une conversion complète des réactifs.

— Traitement de la phase lourde par distillation avec séparation en tête du méthanol et de l'éther diméthylique, du méthacrylate, etc. entraînés ; leur recyclage au réacteur permet d'obtenir la transformation complète du méthanol, de maintenir un régime de concentration stationnaire en éther et une teneur en méthacrylate suffisante pour assurer l'entraînement de la totalité de l'eau produite sous forme d'azéotrope.

— Traitement de la phase légère comportant la déshydratation et la purification du méthacrylate de méthyle dans deux colonnes opérant sous vide et en présence d'un inhibiteur de polymérisation. La première réalise la distillation de l'hétéroazéotrope eau-ester ($E_{1,013}$ = 83° C, teneur en eau (% poids) = 14) : la couche organique obtenue par décantation sert de reflux, la phase aqueuse va rejoindre le traitement précédent. La seconde permet d'obtenir le méthacrylate aux spécifications commerciales en éliminant les impuretés les plus lourdes.

III.3.3. Les principales voies d'obtention du méthacrylate de méthyle en développement

De nombreux procédés en cours d'étude ou de développement peuvent être regroupés en fonction de la matière première, dont le méthacrylate de méthyle est issu à l'origine : oléfines en C_4, propylène ou éthylène.

III.3.3.1. Les technologies reposant sur la transformation des oléfines en C_4

Elles se différencient par les principaux critères suivants :

. la nature de la matière première : isobutène pur ou en mélange,
. l'intermédiaire recherché : méthacroléine, méthacrylonitrile, etc.,
. le nombre des étapes.

— Ainsi, *à partir d'isobutène,* on trouve par exemple les options suivantes :

a) isobutène → [oxydation] — méthacroléine → [oxydation] — acide méthacrylique
→ [estérification] → méthacrylate de méthyle

Seule la première étape diffère du schéma de transformation de l'alcool butylique tertiaire ; elle a suscité de nombreux travaux de la part notamment d'**Asahi, Dow, Japan Catalytic, Kureha, Mitsubishi, Montedison, Nippon Kayaku, Nippon Zeon, Sohio, Toyo Soda, Ube,** etc. Elle se déroule en **phase vapeur,** entre **300—400° C,** sous **0,1 à 0,5 Pa abs.** en présence d'un lit fixe d'**oxydes mixtes** non supportés, à base de molybdène, bismuth, tellure et de divers ajouts. Pour éviter le domaine d'inflammabilité, la charge d'isobutène et

d'air doit être diluée par de l'azote et de la vapeur d'eau éventuellement. Avec un temps de contact de 2 à 3 s, la conversion par passe est supérieure à 95 % et le rendement molaire en méthacroléine atteint 85–90 %.

b) isobutène → [ammoxydation] – méthacrylonitrile → [hydrolyse sulfurique]
→ sulfate de méthacrylamide → [estérification] → méthacrylate de méthyle

Cette voie s'apparente dans sa première étape au procédé Sohio de production d'acrylonitrile à partir de propylène (voir chapitre XI, paragraphe IV) et pour les autres à l'obtention d'acrylates au départ d'acrylonitrile (voir chapitre XI, paragraphe III.2.5).

Les conditions opératoires, catalyseurs et performances sont sensiblement les mêmes ; l'inconvénient majeur réside dans la sous-production de sulfate d'ammonium.

– *A partir de coupes C_4 oléfiniques,* on peut réaliser simultanément :
. l'oxydation de l'isobutène en méthacroléine,
. la déshydrogénation oxydante des n-butènes en butadiène.

On opère pour ce faire en présence d'**oxydes mixtes** à base surtout de molybdène, de bismuth, de tellure, etc., en **phase vapeur,** vers **350–450° C,** sous **faible pression,** avec des temps de séjour de 1 à 5 s permettant des conversions par passe de l'isobutène supérieures à 95 %, des n-butènes de l'ordre de 80 à 85 % et des rendements molaires en méthacroléine et butadiène de 75 à 80 %. Etudié notamment par **Japan Synthetic Rubber, Mitsubishi Rayon, Nippon Kayaku, Nippon Zeon, Ube,** etc., ce type de procédé comprend donc la succession des séquences suivantes :

coupe C_4 oléfinique → [cooxydation] – méthacroléine → [oxydation] →
↓
butadiène
acide méthacrylique → [estérification] → méthacrylate de méthyle

– Diverses tentatives sont également faites pour réduire le nombre des étapes permettant d'accéder au méthacrylate de méthyle, en passant, par exemple, directement :
. de l'isobutène à l'acide méthacrylique (**Asahi, Japan Catalytic, National Distillers, Nippon Kayaku, Nitto,** etc.),
. de la méthacroléine au méthacrylate de méthyle (**Asahi, Kuraray, Mitsubishi, Mitsui, Nippon Kayaku, S.I.R., Sohio, Sumitomo,** etc.),
. de l'isobutène au méthacrylate de méthyle (**Mitsubishi,** etc.).

III.3.3.2. Les technologies reposant sur la transformation du propylène

On peut retenir les deux principales voies suivantes :

– **La déshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique** qui est ensuite estérifié en méthacrylate de méthyle. L'acide isobutyrique provient de deux sources éventuelles :

. l'oxydation de l'isobutyraldéhyde, sous-produit de la synthèse Oxo sur le propylène (voir chapitre IX, paragraphe III.1.2),
. la carbonylation du propylène en présence d'eau et d'un catalyseur à base de rhodium carbonyle et d'un dérivé iodé.

La déshydrogénation elle-même a lieu en **phase vapeur**, vers **400–450° C**, avec comme catalyseurs des **oxydes mixtes** de molybdène, phosphore, vanadium, fer, etc. Elle est développée principalement par **Eastman, Hitachi, Mitsubishi**, etc.

– **La déshydrogénation en méthacrylate de méthyle de l'isobutyrate**, issu de la carbonylation du propylène en présence de méthanol et d'un complexe du rhodium, du cobalt ou du palladium. La transformation de l'isobutyrate se fait avec des catalyseurs à base de molybdène, tungstène, vanadium, d'acides phosphomolybdiques ou encore d'hétéropolyacides ; elle est étudiée notamment par **Asahi, B.A.S.F., Eastman, Mitsubishi, Mobil, Toray**, etc.

Une variante consiste à oxyder préalablement l'isobutyrate en α-hydroxyisobutyrate de méthyle qui, dans un second temps, est déshydraté en méthacrylate de méthyle.

III.3.3.3. Les technologies reposant sur la transformation de l'éthylène

Elles concernent tout d'abord des options comportant l'intervention du formol dans des transformations du type réaction de **Cannizzaro**, en présence de catalyseurs à base de **potasse ou de métaux alcalins, alcalino-terreux**, etc., et portant sur les intermédiaires suivants :

– Le **propionaldéhyde**, obtenu par synthèse Oxo sur l'éthylène, pour donner la méthacroléine, oxydée alors en acide méthacrylique, lui-même estérifié en méthacrylate de méthyle.

– L'**acide propionique**, produit soit par carbonylation de l'éthylène en présence d'eau, soit par oxydation du propionaldéhyde, pour donner l'acide méthacrylique, estérifié alors en méthacrylate de méthyle.

– Le **propionate de méthyle**, issu soit de l'estérification de l'acide propionique, soit de la carbonylation de l'éthylène en présence de méthanol et d'un complexe du **rhodium**, vers **180° C**, sous **5.10^6 Pa abs.**, pour donner directement le méthacrylate de méthyle.

Une variante consiste à substituer au formol le méthylal ($CH_3 - O - CH_2 - O - CH_3$). Ce type de procédé est développé par **Air Reduction, B.A.S.F., Du Pont, Monsanto, Rohm et Haas**, etc.

Une autre voie enfin pouvant se rattacher à la valorisation de l'éthylène et étudiée par **B.A.S.F.** comporte les différentes étapes suivantes :

– Transformation de l'acide acétique en acétate d'allyle.

– Hydroformylation, en présence de rhodium carbonyle, à 80–100° C, sous 20 à 30.10^6 Pa abs., de l'acétate d'allyle en acétoxybutyraldéhydes normal et iso.

Tableau XI.9

Production de dérivés acryliques. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Dérivé acrylique	Acide acrylique		Acrylate de méthyle	Acrylate d'éthyle	Méthacrylate de méthyle	
Nature du procédé	Ex acétylène	Ex propylène	Estérification	Estérification	Ex acétone et acide cyanhydrique	Ex alcool t-butylique
Technologie type	B.A.S.F.	B.A.S.F.-Sohio	–	–	Asahi-Du Pont-Rohm et Haas	Mitsubishi-Nippon Shokubaī
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	180	470	50	50	420	350
Consommations par tonne de produit :						
Matières premières :						
Acétylène (t)	0,42	–	–	–	–	–
Propylène (t)	–	0,72	–	–	–	–
Méthanol (t)	–	–	0,40	–	0,36	0,37
Ethanol (t)	–	–	–	0,52	–	–
t-butanol (t)	–	–	–	–	–	0,95
Acétone (t)	–	–	–	–	0,65	–
Acide acrylique (t)	–	–	0,78	0,78	–	–
Acide cyanhydrique (t)	–	–	–	–	0,30	–
Acide sulfurique (t)	–	–	–	–	1,60	0,01
Oxygène (t)	–	0,50	–	–	–	–
Oxyde de carbone (Nm^3)	420	–	–	–	–	–
Sous-produits :						
Acide acétique (t)	–	0,05	–	–	–	–
Bisulfate d'ammonium (t)	–	–	–	–	1,15	–
Utilités :						
Vapeur (t)	9	3	6	6	3	6
Electricité (kWh)	100	580	30	30	400	900
Combustible (10^6 kJ)	–	–	–	–	10	5
Eau de refroidissement (m^3)	650	250	200	200	300	400
Eau de procédé (m^3)	–	–	15	15	10	5
Azote (Nm^3)	–	–	10	10	25	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	215	400	120	120	100	200
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	6	5	2	2	7	8

— Oxydation des acétoxybutyraldéhydes, en présence du rhodium restant, vers 30–50° C, sous 0,1 à $0{,}5.10^{6}$ Pa abs., en acides correspondants.

— Déacétoxylation des acides acétoxybutyriques en acide acétique et butyrolactone pour l'isomère normal et en acides acétique et méthacrylique pour l'isomère branché, vers 300–400° C sur alumine, oxyde de titane, silice, charbon actif, etc., fluidisé ou non.

III.4. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XI.9 fournit des données à caractère technico-économique sur les principales voies de fabrication de l'acide méthacrylique, des acrylates et du méthacrylate de méthyle.

III.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XI.10 donne un aperçu des spécifications moyennes des principaux acrylates, du méthacrylate de méthyle et des acides correspondants.

Tableau XI.10

Spécifications commerciales moyennes des acrylates

Dérivé acrylique	Acide acrylique	Acide métha-crylique	Acrylate de méthyle	Acrylate d'éthyle	Acrylate de n-butyle	Acrylate d'éthyl-2 hexyle	Méthacry-late de méthyle
Pureté (% pds) mini.	98,0	98,5	98,5	99,0	99,0	99,0	99,5
Densité 20/20 (1)	1,052	1,014(2)	0,950	0,922	0,900	0,886	0,941 (2)
Acidité (ppm) maxi. (comptée en acide acrylique)	–	–	90	100	800	400	50
Eau (ppm) maxi.	5 000	5 000	1 500	1 500	1 500	1 500	500
Inhibiteur (ppm) maxi.	5	1000	10	200	80	150	30
Couleur (Pt-Co) maxi.	50	25	10	20	30	20	10

(1) A ± 0,002.
(2) Densité 25/25.

Les tableaux XI.11 a, b, c et d rassemblent pour leur part diverses informations sur les applications, productions, capacités, consommations de dérivés acryliques en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon.

Tableau XI.11 a
Production et consommation de l'acide acrylique en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Esters acryliques	90	93	96
Acide polyacrylique		6	3
Divers	10 (1)	1	1
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Propylène	60	95	82
Acétylène	40	5 (2)	–
Acrylonitrile	–	–	18
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	170	255	90
Capacité (10^3 t/a)	280	390	100
Consommation (10^3 t/a)	150	270	90

(1) Floculant, polyacrylamides anioniques.
(2) En 1982, l'unité ex acétylène de Badische Corporation doit fermer dès la mise en route de celle de 60 000 t/a sur procédé B.A.S.F. ex propylène.

Tableau XI.11 b
Production et consommation d'esters acryliques en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Revêtement de surface	35	45	35
Textiles	16	23	18
Fibres	10	6	15
Adhésifs	12	5	19
Papier	10	5	–
Divers (1)	17	16	13
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Acétylène	44	4 (2)	–
Propylène	56	96	86
Acrylonitrile	–	–	14
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	230	350	120
Capacité (10^3 t/a)	380	650	170
Consommation (10^3 t/a)	190	280	85

(1) Résines barrières, encres, cuirs, cires, élastomères, etc.
(2) En 1982, B.A.S.F. prévoit l'arrêt de son unité de 26 000 t d'esters acryliques ex acétylène, remplacée par deux unités ex propylène d'une capacité totale de 95 000 t.

Tableau XI.11 c
Répartition de la demande des principaux esters acryliques en 1981 (% pds)

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Demande (% produits)			
Acrylate de méthyle	16	6	29
Acrylate d'éthyle	25	39	15
Acrylate de n-butyle	37	40	32
Acrylate d'éthyl-2-hexyle	13	7	24
Autres acrylates	9	8	–
Total	100	100	100

Tableau XI.11 d
Production et consommation de méthacrylate de méthyle en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Films	39	28	31
Résines	24	25	–
Poudres (moulage/extrusion)	20	22	27
Emulsion pour polymères	6	10	21
Divers (polymères modifiés transestérification)	11	15	21
Total	100	100	100
Origine (% produits)			
Acétone/HCN	100	100	93
Butanol tertiaire	–	–	7 (1)
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	240	405	180
Capacité (10^3 t/a)	400	550	220
Consommation (10^3 t/a) (2)	230	320	165

(1) En 1982, Mitsubishi Rayon doit mettre en route une unité de 40 000 t, ce qui porte à 21 % la part de méthacrylate de méthyle fait à partir de butanol tertiaire.

(2) 75 % sont utilisés de façon captive.

IV. L'ACRYLONITRILE

Découvert en 1893 par le Français Ch. Moreu, l'acrylonitrile (d_4^{20} = 0,806, F = – 83,5° C, $E_{1,013}$ = 77,3° C) est resté une curiosité de laboratoire jusqu'à la fin de la première guerre mondiale. Son importance industrielle s'est révélée lorsque vers 1930 il a été employé en Allemagne et aux Etats-Unis à la fabrication de caoutchouc nitrile, le Buna N, copolymère de butadiène et d'acrylonitrile, présentant une résistance élevée aux hydrocarbures. Depuis, ses applications se sont largement étendues : fibres textiles, résines synthétiques, élastomères, intermédiaire de synthèses organiques.

La presque totalité de l'acrylonitrile produit dans le monde l'est par ammoxydation du propylène. Par ailleurs, près de 90 % des capacités installées emploient le procédé **Sohio** ; cette société a mis au point toute une série de catalyseurs de plus en plus performants et dont la première réalisation commerciale date de 1960. Les autres technologies de ce type offrant un caractère industriel sont celles de **Chemie Linz (O.S.W.), Montedison-U.O.P., Snam, Ugine-Distillers (P.C.U.K.-Distillers).**

Les anciennes voies ont été successivement les suivantes :

– **L'addition d'acide cyanhydrique à l'oxyde d'éthylène** pour former la cyanhydrine, déshydratée ensuite en acrylonitrile ; mis au point par **I.G. Farben,** ce procédé a été repris par **American Cyanamid et Union Carbide,** puis abandonné en 1965.

– **L'action de l'acide cyanhydrique sur l'acétylène,** développée par **Bayer,** utilisée par **American Cyanamid, Du Pont, Monsanto,** jusqu'en 1970.

– **L'obtention du lactonitrile à partir d'acétaldéhyde et d'acide cyanhydrique** et sa déshydratation en acrylonitrile ; développé et industrialisé par **Hoechst** à Greisheim (Knapsack-Greisheim) jusqu'en 1959, il est encore partiellement utilisé par une société japonaise **Nusashino** pour fabriquer l'acide lactique par hydrolyse du lactonitrile.

– **L'ammoxydation du propylène** par les oxydes d'azote commercialisée par **Du Pont** à Beaumont (Texas) jusqu'en 1966.

De nombreux développements sont par ailleurs en cours pour employer directement éthylène, propane et butane.

IV.1. LA PRODUCTION D'ACRYLONITRILE PAR AMMOXYDATION DU PROPYLENE

Bien qu'un nombre important de ses brevets de base relèvent déjà du domaine public, le procédé commercialisé par Sohio, en matière d'ammoxydation du propylène, demeure en situation de monopole étant donné l'acquis technologique accumulé au cours de la dernière décennie.

IV.1.1. Le principe de la transformation

La formation d'acrylonitrile par ammoxydation se produit selon la réaction fortement exothermique suivante :

$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 3/2\, O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -515 \text{ kJ/mol}$$

Il semble actuellement admis que ce résultat global puisse s'expliquer par la production d'acroléine comme intermédiaire principal. Dans ces conditions, on obtiendrait le schéma réactionnel suivant :

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CHO + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CHO + NH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH = NH + H_2O$$

$$CH_2 = CH - CH = NH + 1/2\, O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + H_2O$$

Cette transformation se caractérise également par l'importance que prennent les réactions secondaires de dégradation du propylène ou de ses dérivés oxygénés et azotés, qui conduisent simultanément à la formation d'acide cyanhydrique, d'acétonitrile, d'azote, d'oxyde de carbone et de gaz carbonique :

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CH_3CN + 6H_2O$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O$$

$$CH_2 = CH - CH_3 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O$$

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Ces réactions étant elles-mêmes fortement exothermiques, il se trouve qu'en pratique l'exothermicité globale de la production d'acrylonitrile est plus élevée que ne l'indique la théorie et atteint de l'ordre de 650–670 kJ/mol.

IV.1.1.1. Les catalyseurs

Pour pallier la baisse de rendement consécutive au développement des réactions secondaires, de nombreuses formulations catalytiques ont été envisagées et leurs performances n'ont cessé de s'améliorer au cours du temps.

Elles reposent toutes sur la mise en œuvre d'**oxydes mixtes** à base d'antimoine, d'arsenic, de bismuth, de cobalt, d'étain, de fer, de molybdène, de nickel, de phosphore, de terres rares, de tellure, d'uranium, de vanadium, etc. supportés ou non.

L'évolution la plus significative a été apportée par **Sohio** qui, initialement, a employé un phosphomolybdate de bismuth. En 1967, ce système a été remplacé par un mélange à base d'oxydes d'antimoine et d'uranium (catalyseur 21) ; puis en 1972 Sohio est revenu à un phosphomolybdate de fer et de bismuth (catalyseur 41 (1)) dopé par des ajouts du cobalt, du nickel, du potassium, permettant des gains de productivité en acrylonitrile de 10 à 35 % ; enfin, en 1978, est apparue une quatrième génération de catalyseurs (type 49) n'entraînant qu'une faible amélioration de rendement, mais susceptible de présenter de meilleures qualités mécaniques.

La collaboration entre **Distillers et P.C.U.K.**, puis **Border Chemicals**, repose à l'origine sur le développement d'un procédé en deux étapes : dans un premier temps, le propylène était transformé en acroléine sur un catalyseur à base d'oxydes de sélénium et de cuivre, puis dans un second l'ammoniac réagissait en présence d'un système comprenant MoO_3 et divers autres constituants. Par la suite, il s'est agi d'élaborer une technologie en une seule étape comportant l'emploi tout d'abord d'oxyde de molybdène promu par de la soude, ou de molybdate de cobalt et d'oxyde de tellure, puis celui de systèmes oxydes d'antimoine et d'étain. Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus avec des formulations à base de cobalt, de fer et de molybdène.

Alors que **Snam** a développé des mélanges reposant sur l'utilisation de composés du bismuth et du vanadium, **Montedison**, dont la licence exclusive d'exploitation a été acquise en 1975 par **U.O.P.**, a préféré un catalyseur supporté à base d'oxydes de cérium, de molybdène et de tellure sur silice. **O.S.W.**, pour sa part, préconise un mélange de bismuth et de molybdène métalliques déposés sur un support.

Les derniers développements en matière de catalyseurs d'obtention d'acrylonitrile sont ceux de la société japonaise **Nitto Chemical** qui, en 1974, a commercialisé un système à base d'antimoine et de fer dopés, appelé NS 733 A ou catalyseur 13, susceptible d'offrir par rapport au catalyseur 41 de Sohio une meilleure productivité et une diminution accrue des productions secondaires d'acétonitrile et d'acide cyanhydrique.

La mise en œuvre de ces diverses formulations, qui opèrent en **phase vapeur**, s'effectue de préférence en **lit fluidisé**, de façon à faciliter l'évacuation des calories dégagées par la réaction, l'homogénéisation du niveau thermique au sein du milieu réactionnel, un meilleur contrôle de la température et par suite des performances du catalyseur (**Sohio, Montedison-U.O.P., Nitto**, etc.) ; une telle option oblige par contre à rechercher des propriétés mécaniques améliorées. Le recours au **lit fixe** est également pratiqué

---

(1) La formulation du catalyseur 41 de Sohio serait la suivante :

$Co_{4,5}\ Fe\ Ni_{2,5}\ Bi\ P_{0,5}\ K_{0,07}\ Mo_{12}\ O_{55}$	82,5 % poids
SiO_2	17,5 % poids

(**P.C.U.K.-Distillers-Border, Snam, Chemie-Linz,** etc.) ; sa contrainte principale est de devoir supporter un gradient de température, éventuellement l'existence de points chauds qui se traduisent par la destruction accélérée du catalyseur due à la migration des phases actives et à l'attrition.

Les temps de contact apparents vont de 2 à 15 s et la durée de vie est en général comprise entre 1 et 3 ans, voire plus avec les formulations les plus récentes.

IV.1.1.2. Les conditions opératoires

L'ammoxydation du propylène se déroule le plus souvent en présence d'un léger excès d'ammoniac et d'oxygène par rapport à la stœchiométrie. La pureté des réactifs utilisés est généralement élevée (plus de 90 % poids pour le propylène, de 99,5 % pour l'ammoniac).

Avec certains systèmes catalytiques, notamment ceux des premières générations, l'addition de vapeur d'eau accroît la sélectivité et limite la transformation de l'ammoniac en azote. Cependant, la tendance actuelle, de par l'amélioration des performances des catalyseurs et des progrès réalisés en métallurgie, est à la suppression de ce volant d'eau afin de permettre une meilleure optimisation du bilan énergétique de l'opération. A titre indicatif, le tableau XI.12 rassemble quelques compositions molaires types de charge selon la nature du catalyseur.

Tableau XI.12

Composition molaire type de charge au réacteur de production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène

Constituant / Catalyseur	Propylène	Ammoniac	Air	Vapeur d'eau
Sohio	1	1,5 –2,0	10–20	2–4
Sohio	1	1,05–1,20	10–15	–
P.C.U.K.-Distillers	1	1,10–1,20	12–15	–

L'expérience montre que le rendement en acrylonitrile croît avec le rapport NH_3/propylène. En pratique, on cherche cependant à se rapprocher au mieux de la stœchiométrie (rapport de 1) ou même dans certains cas à opérer en valeur sous-stœchiométrique ($\simeq$ 0,8). En effet, la réaction est normalement incomplète et l'ammoniac qui subsiste dans les gaz sortant du réacteur, indépendamment de l'excès initial, est à l'origine de phénomènes secondaires ; on les évite en neutralisant rapidement à l'acide sulfurique. Accroître le rapport NH_3/propylène a donc pour conséquence des pertes inutiles de matière

première, dont l'effet se révèle important sur le plan économique. De ce point de vue, les recherches en cours portent aussi bien sur la mise au point de catalyseurs plus performants que sur l'élaboration de techniques de récupération de l'ammoniac, qui permettraient son recyclage tout en maintenant une sélectivité élevée en acrylonitrile.

La température de la réaction est comprise le plus souvent entre **400 et 500° C** et la pression reste inférieure à **0,3.10^6 Pa abs.** Le rapport molaire acrylonitrile/acétonitrile augmente rapidement à partir de 400° C ; il atteint un maximum vers 470–480° C.

IV.1.1.3. Les performances

La conversion par passe du propylène est quasi complète, celle de l'ammoniac est plus élevée en lit fluidisé (supérieure à 95 %) qu'en lit fixe (≃ 85 %). La sélectivité, et par suite le rendement de la transformation en acrylonitrile, est très sensible à la nature du catalyseur et aux conditions opératoires, notamment au temps de contact qui doit rester de l'ordre de la seconde. Elle peut atteindre 72–75 % mole avec les systèmes catalytiques les plus récents opérant en lit fluidisé et près de 78 % mole avec ceux fonctionnant en lit fixe.

Le tableau XI.13 donne un aperçu de compositions types d'effluents en sortie du réacteur d'ammoxydation du propylène selon la technologie mise en œuvre. Il fait

Tableau XI.13

Production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène.
Compositions types de l'effluent issu du réacteur (% volume)

Mise en œuvre du catalyseur	Lit fluidisé		Lit fixe
Catalyseur type	Sohio 41	Nitto 13	P.C.U.K.-Distillers
Composition de l'effluent :			
Acrylonitrile	5,2	5,3	4,3
Acide cyanhydrique	1,8	1,1	1,0
Acétonitrile	0,7	0,1	0,3
Oxyde de carbone	1,0	0,8	0,5
Gaz carbonique	1,6	2,9	1,2
Nitriles supérieurs	–	–	ϵ
Lourds	ϵ	ϵ	–
Propane	0,8	0,8	0,6
Propylène	0,5	0,2	0,3
Eau	26,3	25,2	33,6
Ammoniac	0,2	1,0	1,1
Oxygène	2,2	1,8	4,0
Azote	59,7	60,8	53,1
Total	100,0	100,0	100,0

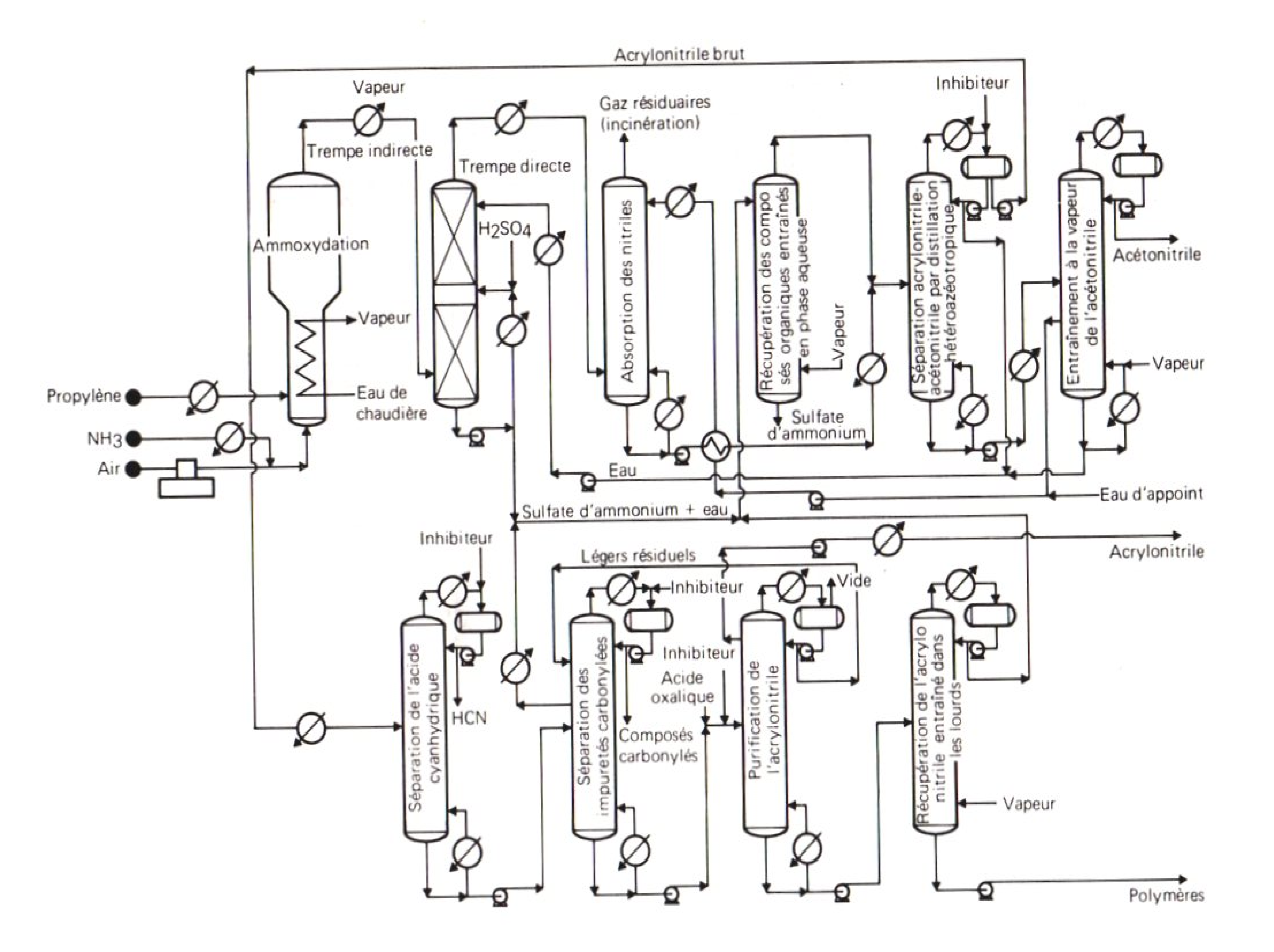


Fig. XI.19. Production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène en lit fluidisé. Procédé Sohio.

ressortir également la part importante des sous-produits, dont la valorisation après séparation et purification peut considérablement influencer l'économie de l'opération. Aussi, bien que susceptible d'être employé comme solvant d'extraction du butadiène, l'acétonitrile est le plus souvent brûlé ; on peut envisager éventuellement de le convertir en acrylonitrile, en faisant appel à la réaction suivante :

$$CH_3CN + CH_4 + O_2 + H_2O \rightarrow CH_2 = CH - CN + CO_2 + CO + H_2$$

qui se déroule en présence d'un catalyseur à base de **bromure de potassium supporté.** L'acide cyanhydrique pour sa part trouve des débouchés dans la synthèse de l'acide méthacrylique, de la méthionine, etc. ; mais dans de nombreux cas il est aussi incinéré, solution qui minimise les risques de pollution et d'accidents.

IV.1.2. Les réalisations industrielles

Les procédés à lit catalytique fluidisé représentent, avec la technologie Sohio, la voie industrielle la plus répandue. Bien que loin derrière en nombre d'unités installées, la technique en lit fixe de P.C.U.K.-Distillers constitue cependant la plus employée des solutions concurrentes.

IV.1.2.1. L'ammoxydation du propylène en lit fluidisé. Procédé Sohio

Le schéma de principe de ce type d'installation (Fig. XI.19) comporte les principales opérations suivantes :

— La réaction proprement dite. Elle se déroule dans un équipement spécifique (Fig. XI.20) à la base duquel pénètre un mélange d'air comprimé sous 0,15 à $0,30.10^6$ Pa abs. et d'ammoniac qualité engrais, préalablement vaporisé et préchauffé vers 150–200° C par passage dans des échangeurs de chaleur ; cette charge traverse tout d'abord une plaque de distribution avant d'atteindre le lit de catalyseur qu'elle fluidise. Le propylène qualité chimie (> 95 % poids) est introduit séparément au-dessus du distributeur précédent, après avoir été lui aussi vaporisé et préchauffé vers 200° C. La hauteur de fluidisation

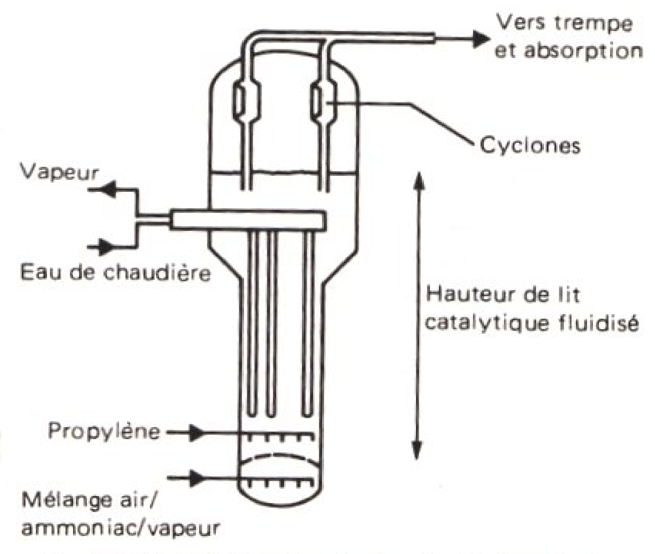


Fig. XI.20. Schéma de principe du réacteur Sohio de production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène en lit fluidisé.

atteint 7 à 8 m ; un ensemble de tubes plongeant avec circulation interne d'eau de chaudière est disposé à l'intérieur du lit catalytique ; il permet l'évacuation des calories dégagées par la réaction et le contrôle de la température aux environs de 420–480° C, tout en assurant la production de vapeur haute pression (plus de $3{,}0.10^{6}$ Pa abs.). Dans la partie supérieure du réacteur, sont insérés des cyclones destinés à retenir les particules de catalyseur entraînées dans les effluents gazeux.

— La trempe des produits obtenus. Afin d'éviter toute évolution secondaire des effluents, notamment l'addition d'acide cyanhydrique à l'acrylonitirile et la formation de polymères qui se traduit en définitive par une baisse de rendement, les gaz sortant en tête du réacteur sont rapidement refroidis. Ils pénètrent tout d'abord dans une chaudière de trempe qui assure la production de vapeur basse pression, puis dans une tour de refroidissement par contact direct, ce qui a pour effet de ramener leur température aux environs de 80–85° C. Cette opération s'effectue dans la partie inférieure de la tour au moyen d'une solution d'acide sulfurique ou de sulfate d'ammonium acidifiée, destinée à neutraliser l'ammoniac présent ; un lavage à l'eau dans la section supérieure a pour but d'éliminer l'acidité résiduelle. Ce traitement s'accompagne de la production en soutirage d'une solution de sulfate d'ammonium, débarrassée par la suite par entraînement à la vapeur des composés organiques qu'elle contient.

— La récupération des produits. Après un refroidissement complémentaire à 40–45° C, par échange thermique indirect, les gaz neutralisés passent dans un absorbeur opérant en présence d'eau réfrigérée (5° C), de façon à récupérer au maximum l'acide cyanhydrique, l'acétonitrile, l'acrylonitrile et les constituants plus lourds. Les effluents gazeux résiduels qui contiennent encore, mais à très faibles teneurs, certains nitriles et hydrocarbures sont incinérés. L'acétonitrile et l'acrylonitrile ayant d'une part des points d'ébullition voisins ($E_{1,013}$ = 81,6 et 77,3^{o} C respectivement) et formant d'autre part avec l'eau des azéotropes de caractéristiques également très proches, leur séparation est relativement délicate, puisqu'elle nécessite de l'ordre de 70 à 80 plateaux. L'hétéroazéotrope recueilli en tête fournit après décantation une phase aqueuse utilisée comme reflux, et une phase organique riche en acrylonitrile et acide cyanhydrique, dirigée vers l'étape de purification. L'acétonitrile aqueux récupéré en fond est enrichi à plus de 97 % poids par distillation azéotropique (60 plateaux) ; l'eau résiduelle est utilisée comme liquide d'absorption après réfrigération à 5° C.

— La purification de l'acrylonitrile. Cette opération comporte une série de distillations qui permettent successivement :

. la séparation de l'acide cyanhydrique (40–45 plateaux),

. l'élimination des impuretés carbonylées (acétone, acétaldéhyde, propionaldéhyde, acroléine, etc., 50 à 60 plateaux),

. la purification sous vide de l'acrylonitrile (25–30 plateaux).

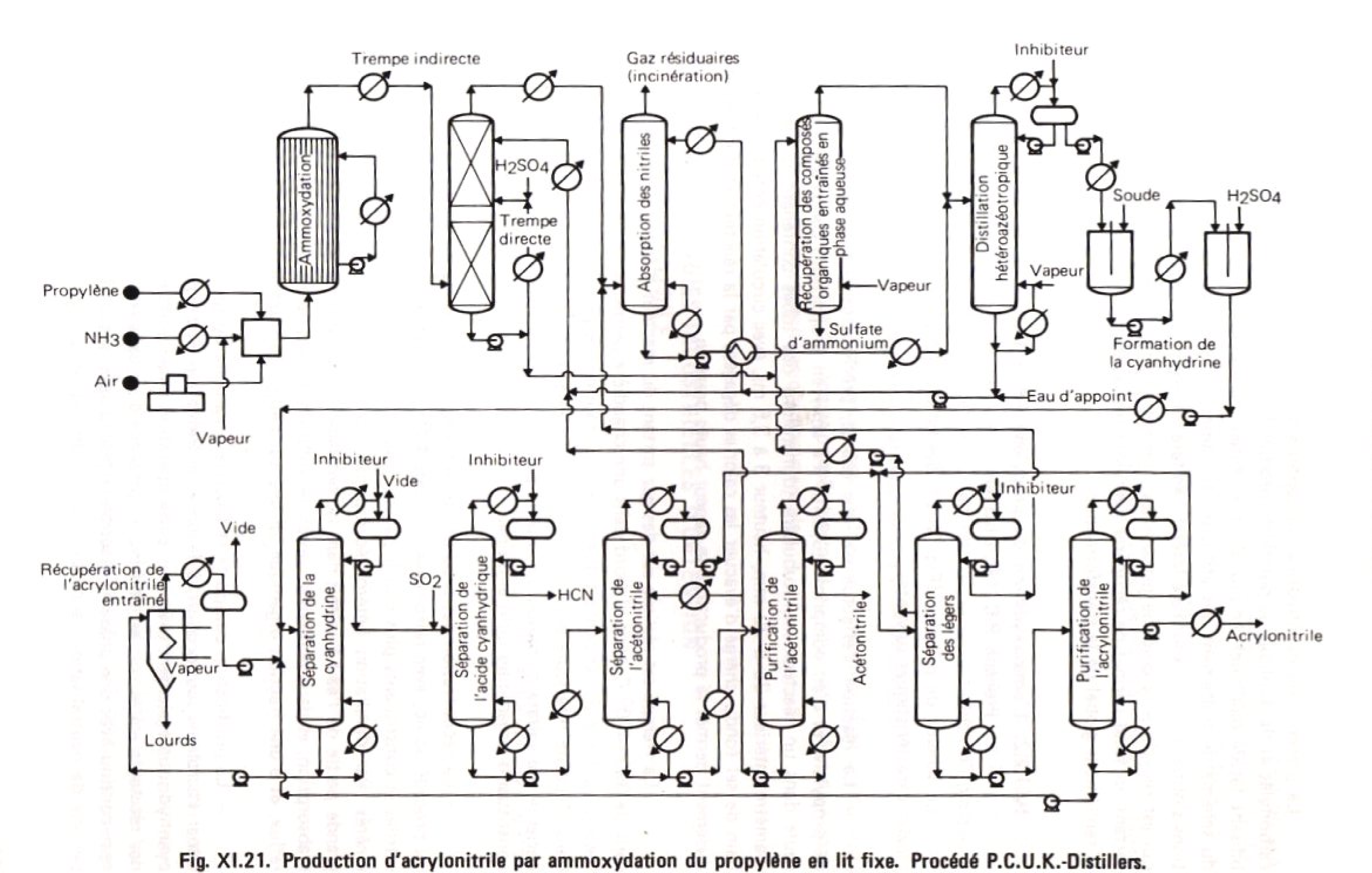


Fig. XI.21. Production d'acrylonitrile par ammoxydation du propylène en lit fixe. Procédé P.C.U.K.-Distillers.

La présence de cyanhydrine, susceptible de se décomposer en HCN et constituants carbonylés et de diminuer la pureté du produit final, oblige à opérer en présence d'un stabilisant (acide oxalique), en plus d'un inhibiteur de polymérisation ajouté à divers stades du schéma de traitement des effluents de l'ammoxydation. L'acrylonitrile aux spécifications s'obtient sur un soutirage latéral ; en tête, on sépare de l'acide cyanhydrique résiduel qui est recyclé à la colonne précédente ; un entraînement à la vapeur sur les polymères sortant en fond permet de récupérer l'acrylonitrile qu'ils contiennent et d'améliorer ainsi le rendement global de la transformation.

IV.1.2.2. L'ammoxydation du propylène en lit fixe. Procédé P.C.U.K.-Distillers

Le schéma de principe (Fig. XI.21) des unités opérant en lit fixe présente les principales caractéristiques suivantes :

— La réaction s'effectue sur une charge, préchauffée vers 220° C, d'ammoniac, de propylène et d'air comprimé ($0{,}3.10^6$ Pa abs.) en proportions contrôlées. Elle se déroule dans un réacteur multitubulaire (dimensions des tubes contenant le catalyseur : diamètre intérieur 25 à 30 mm, hauteur 3 à 3,5 m), avec circulation côté calandre d'un bain de sel fondu chargé d'évacuer les calories dégagées par la réaction et dont le refroidissement permet la production de vapeur haute pression.

— La trempe est réalisée sur des gaz sortant du réacteur d'ammoxydation aux environs de 380—400° C, tout d'abord dans une chaudière permettant d'obtenir de la vapeur basse pression, puis par contact direct dans une tour opérant en présence d'acide sulfurique dans sa partie inférieure pour neutraliser l'ammoniac résiduel et d'eau dans la section supérieure. Le sulfate d'ammonium soutiré peut être éventuellement traité pour extraire les constituants organiques qu'il entraîne.

— La récupération des produits de la transformation est également similaire à celle du procédé Sohio, avec refroidissement vers 40° C, condensation partielle, absorption des nitriles et constituants plus lourds par de l'eau réfrigérée (5° C), les gaz résiduels étant incinérés. Par distillation hétéroazéotropique (20—30 plateaux), on élimine ensuite une grande partie de l'eau à la fois dans le soutirage, utilisé alors comme fluide de trempe et d'absorption, et dans le distillat, après décantation d'une phase aqueuse employée comme reflux, et d'une fraction organique, dirigée sur l'étape de fractionnement suivante.

— La purification comporte la seconde originalité du procédé qui consiste, pour éliminer l'acroléine sous-produit, à favoriser la formation de cyanhydrine à l'aide de l'acide cyanhydrique également présent ; cette opération a lieu à basse température (20° C) dans des réacteurs agités soit en continu en présence d'un catalyseur à base de cuivre, soit en semi-continu avec une phase de réaction en milieu basique (addition de soude), suivie d'une période de neutralisation (addition d'acide sulfurique). La cyanhydrine obtenue est alors

éliminée par distillation sous vide ; le soutirage est éventuellement repris dans un évaporateur à couche mince pour récupérer l'acrylonitrile entraîné. Ces traitements doivent s'effectuer en présence d'un inhibiteur de polymérisation et à une température inférieure à 55° C afin d'éviter la redécomposition de la cyanhydrine.

La suite des opérations sur le distillat est plus classique. Par distillation, on sépare successivement :

. L'acide cyanhydrique (40–45 plateaux).

. L'acétonitrile, dans deux colonnes dont le fonctionnement repose sur la séparation d'hétéroazéotropes entre l'eau et, d'une part l'acrylonitrile en tête de la première (45–50 plateaux), d'autre part l'acétonitrile en tête de la seconde (60–65 plateaux), l'eau soutirée étant recyclée à la première distillation.

. Les légers et l'eau résiduelle à pression atmosphérique (50–60 plateaux).

. Les lourds sous vide (25–30 plateaux), avec obtention en distillat d'un acrylonitrile impur recyclé à la colonne de séparation des légers et en soutirage latéral d'un acrylonitrile répondant aux spécifications commerciales.

IV.2. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES D'OBTENTION DE L'ACRYLONITRILE

IV.2.1. Les anciens procédés

Il s'agit très succinctement de rappeler les conditions dans lesquelles ces transformations se développent :

a) Le passage par la cyanhydrine d'éthylène

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$\underbrace{CH_2 - CH_2}_{O} + HCN \rightarrow CH_2OH - CH_2 - CN$$

$$CH_2OH - CH_2 - CN \rightarrow CH_2 = CH - CN + H_2O$$

La préparation de la cyanhydrine est décrite à l'occasion de la synthèse des acrylates (voir chapitre XI, paragraphe III.2.2). Quant à la **déshydratation**, elle peut être réalisée en **phase liquide**, vers **200° C**, en présence d'un catalyseur soluble à base de formiate ou carbonate de **magnésium**, ou en **phase vapeur** entre **250 et 350° C**, par passage sur **alumine**.

Le rendement molaire atteint 90 %.

b) L'addition d'acide cyanhydrique sur l'acétylène

Cette réaction fortement exothermique :

$$HC \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CH - CN \qquad \Delta H^o_{298} \simeq -175 \text{ kJ/mol}$$

a été réalisée industriellement en **phase liquide,** en présence d'un catalyseur constitué de **chlorure cuivreux** et de **chlorure d'ammonium** en solution dans l'acide chlorhydrique. On opère avec un très grand excès d'acétylène (6 à 15 moles par mole de HCN) à une pression légèrement supérieure à **$0,1.10^6$ Pa abs.** et à une température de l'ordre de **80 à 90° C.** Le rendement molaire atteint 90 % par rapport à l'acide cyanhydrique et 75–80 % par rapport à l'acétylène. Les principaux sous-produits sont l'acétaldéhyde, le vinylacétylène, le divinylacétylène, le chlorure de vinyle, les cyanobutènes, le lactonitrile, la méthylvinylcétone, etc.

La même réaction peut être envisagée en **phase vapeur (Goodrich)** vers **500–600° C** sur du **charbon de bois** imprégné de soude et de cyanures.

d) Le passage par le lactonitrile

La matière première est l'acétaldéhyde, transformée en deux étapes en acrylonitrile :

. Dans un premier temps, on forme le lactonitrile par addition d'acide cyanhydrique à l'acétaldéhyde :

$$CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3 - CHOH - CN$$

Cette réaction, très exothermique et très rapide, se déroule entre **10 et 20° C,** à pH 7 à 7,5, avec un rendement molaire de 97–98 %.

. Dans un second, on déshydrate le lactonitrile en acrylonitrile :

$$CH_3 - CHOH - CN \rightarrow CH_2 = CH - CN + H_2O$$

Pour éviter la redécomposition en acétaldéhyde et acide cyanhydrique, on opère avec un large excès d'acide phosphorique (trois fois en volume) par pulvérisation à **600–700° C** dans un réacteur où le lactonitrile est mis en contact avec un gaz chaud inerte, exempt d'oxygène notamment, durant une période inférieure à 3 s.

Les rendements molaires globaux sont de l'ordre de 90 % par rapport à l'acétaldéhyde et 92 % par rapport à l'acide cyanhydrique.

d) L'action de l'oxyde nitrique sur le propylène

Il s'agit de réaliser la transformation suivante :

$$4CH_2 = CH - CH_3 + 6NO \rightarrow 4CH_2 = CH - CN + 6H_2O + N_2$$

Elle se déroule à **pression atmosphérique**, entre **450 et 550° C**, en présence d'un catalyseur à base d'**oxyde d'argent** déposé sur silice ou d'oxydes de métaux alcalino-terreux, de thallium et de plomb, et avec un excès de propylène. Un inerte (azote, vapeur d'eau, etc.) est utilisé comme diluant, afin d'absorber la chaleur dégagée lors de la transformation, dont le rendement molaire atteint 70 % par rapport au propylène.

IV.2.2. Les procédés en développement

Ils visent à transformer directement les hydrocarbures, notamment l'éthylène et le propane, selon les principales voies suivantes :

— **L'action de HCN à haute température (750–1 000° C)**, en l'absence de catalyseur, de façon à produire une déshydrogénation préalable in situ.

— **L'action de HCN en présence d'oxygène. Asahi et Du Pont** ont ainsi étudié la conversion de l'éthylène en **phase vapeur**, entre **330 et 360° C**, sur des catalyseurs à base de **nickel** ou de **palladium** déposés sur alumine (éventuellement acidifiée par l'addition d'acide chlorhydrique) et dopés par des éléments tels que le vanadium, le césium, etc. :

$$CH_2 = CH_2 + HCN + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3 = CH - CN + H_2O$$

Les rendements molaires seraient de l'ordre de 90 %.

— **L'ammoxydation des paraffines. Monsanto et Power Gas-I.C.I.** ont proposé des procédés qui utilisent le propane à la place du propylène :

$$CH_3 - CH_2 - CH_3 + NH_3 + 2O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 4H_2O$$

Ils opéreraient vers **480–520° C**, en présence de catalyseur à base **d'antimoine, de tungstène, d'uranium, de vanadium**, etc.

IV.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XI.14 rassemble des informations à caractère technico-économique sur les deux grands procédés d'obtention de l'acrylonitrile actuellement industrialisés et qui réalisent l'ammoxydation du propylène soit en lit fluidisé, soit en lit catalytique fixe.

Tableau XI.14

Production d'acrylonitrile. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Nature du procédé	Lit fluidisé	Lit fixe
Technologie type	Sohio	P.C.U.K.-Distillers
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	510	550
Consommations par tonne d'acrylonitrile :		
Matières premières :		
Propylène (t)	1,18	1,10
Ammoniac (t)	0,50	0,52
Sous-produits :		
Acide cyanhydrique (kg)	170	125
Acétonitrile (kg)	120	50
Utilités :		
Vapeur (t)	1,0	0,5
Electricité (kWh)	270	250
Eau de refroidissement (m^3)	400	500
Eau de procédé (m^3)	5	5
Produits chimiques et catalyseurs :		
Acide sulfurique (100 %) (t)	0,05	0,30
Soude (100 %) (t)	–	0,02
Divers (FF)	250	180
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	6	6

IV.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XI.15 donne un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'acrylonitrile et de sous-produits formés dans l'ammoxydation du propylène (acétonitrile et acide cyanhydrique).

Le tableau XI.16 fournit pour sa part les principales applications de l'acrylonitrile en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques en 1981.

Tableau XI.15

Spécifications commerciales moyennes de l'acrylonitrile et de ses sous-produits

Produit		Acrylonitrile	Acétonitrile	Acide cyanhydrique
Pureté (% pds) mini.		99,0	99,0	98,0
Intervalle de distillation sous 101,3 kPa abs. (° C)		74,5–78,5	80,5–82,5	–
pH		6,0–7,5	–	–
Eau (% pds) maxi.		0,5	0,2	0,5
Ammoniac	(ppm) maxi.	–	1	–
Acétone	(ppm) maxi.	300	–	–
Acroléine	(ppm) maxi.	10	–	–
Aldéhydes (comptés en acétaldéhyde)	(ppm) maxi.	100	–	–
Acide cyanhydrique	(ppm) maxi.	5	5	–
Acidité (comptée en acide acétique)	(ppm) maxi.	20	50	–
Acétonitrile	(ppm) maxi.	500	–	–
Acrylonitrile	(ppm) maxi.	–	500	2 000
Méthylvinylcétone	(ppm) maxi.	300	–	–
Peroxydes (comptés en H_2O_2)	(ppm) maxi.	0,5	–	–
Divinylacétylène	(ppm) maxi.	5	–	–
Résidu non volatile	(ppm) maxi.	100	–	–
Fer	(ppm) maxi.	0,1	0,5	–
Cuivre	(ppm) maxi.	5	0,5	–
Couleur (Pt-Co) maxi.		5	5	–

Tableau XI.16

Production et consommation d'acrylonitrile en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits)			
Fibres acryliques	65	50	66
ABS/AS (1)	15	26	18
Adiponitrile	–	12	–
Caoutchouc nitrile	5	4	5
Divers (2)	15	8	11
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	880	905	475
Capacité (10^3 t/a)	1 450	1 080	600
Consommation (10^3 t/a)	960	620	490

(1) ABS : acrylonitrile - butadiène - styrène. AS : acrylonitrile - styrène.
(2) Résines pour emballage alimentaire, amines grasses, polyols.

Chapitre XII

LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYAMIDES

Les polyamides sont des polymères synthétiques caractérisés par la présence dans leur chaîne macromoléculaire de groupements amides récurrents – CO–NH –, séparés par des segments le plus souvent aliphatiques – $(CH_2)_n$ – ou aromatiques dans certains cas.

Ces polymères, synthétisés pour la première fois par Carothers en 1933, ont connu un développement très important, tant dans le domaine des fibres textiles artificielles que dans celui des plastiques, à dater de l'introduction par Du Pont en 1939 du nylon 6-6. Depuis, d'autres polyamides ont été synthétisés ; on les désigne souvent par le mot **nylon** suivi d'un ou de deux chiffres, selon qu'ils résultent de la polymérisation d'un seul monomère ou de deux monomères différents, chaque chiffre indiquant le nombre d'atomes de carbone du ou des monomères.

On peut fabriquer les nylons selon trois voies principales :

– Soit en réalisant la **polycondensation d'un** $\alpha\omega$ **amino-acide** (**nylon 11** ex acide ω amino undécanoïque).

– Soit en mettant en œuvre la **polyaddition**, avec ouverture de cycle, d'un **lactame** (**nylon 6** ex caprolactame).

– Soit en **polycondensant un** $\alpha\omega$ **diacide avec une** $\alpha\omega$ **diamine** (**nylon 6-6** ex acide adipique et hexaméthylène diamine).

Le tableau XII.1 présente les principaux nylons actuellement commercialisés et les monomères permettant de les obtenir.

D'autres polyamides, sans avoir l'importance industrielle des précédents, peuvent être également synthétisés :

– Le **nylon 4**, obtenu par polymérisation anionique du butyrolactame, est très hygroscopique et ressemble au coton.

– Le polyamide **PCAM 12**, obtenu par polycondensation de p-diaminocyclohexyl-méthane (PCAM) et d'acide dodécanedioïque, est commercialisé par Du Pont sous le nom de Qiana. Ses fibres ressemblent à la soie.

Tableau XII.1
Les différents types de nylons

	Monomère	
	Nom	Formule
Nylon 6	Caprolactame	$(CH_2)_5 < \begin{matrix} C=O \\ \mid \\ NH \end{matrix}$
Nylon 6-6	Acide adipique	$HOOC - (CH_2)_4 - COOH$
	Hexaméthylène diamine	$H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$
Nylon 6-10	Acide sébacique	$HOOC - (CH_2)_8 - COOH$
	Hexaméthylène diamine	$H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$
Nylon 11	Acide amino-11 undécanoïque	$HOOC - (CH_2)_{10} - NH_2$
Nylon 12	Lauryllactame	$(CH_2)_{11} < \begin{matrix} C=O \\ \mid \\ NH \end{matrix}$

— Les polyamides ayant des noyaux aromatiques entre les groupements amide (**Aramides**) sont caractérisés par une excellente stabilité thermique. On peut les obtenir à partir d'un diacide aromatique (acide téréphtalique ou isophtalique) et d'une diamine aromatique (para- ou métaphénylène diamine).

Ces plastiques et fibres, particulièrement recherchés par l'industrie du caoutchouc, sont commercialisés par Du Pont (Kevlar, Nomex) et par Goodyear (Flexten).

I. LA PRODUCTION DE NYLON 6-6. L'ACIDE ADIPIQUE ET L'HEXAMETHYLENE DIAMINE

Le **nylon 6-6** résulte de la **polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine :**

$$HOOC - (CH_2)_4 - COOH + H_2N - (CH_2)_6 - NH_2$$
$$\rightarrow - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - (CH_2)_4 - \underset{\underset{O}{\parallel}}{C} - NH - (CH_2)_6 - NH -$$

La figure XII.1 suivante résume les principales voies d'accès aux deux monomères :

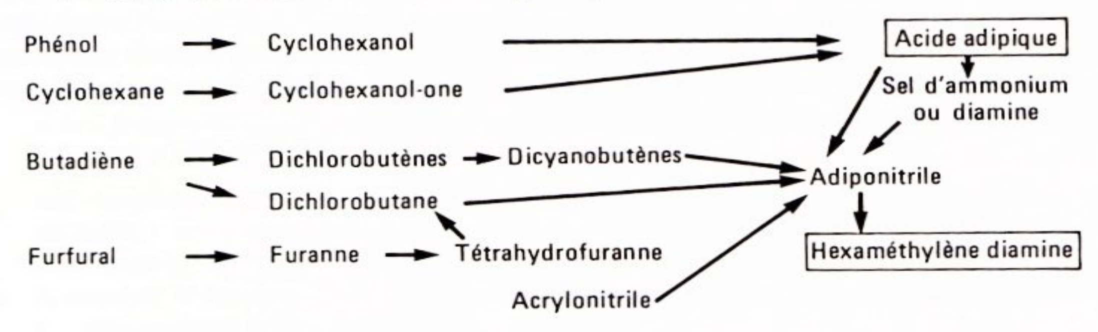


Fig. XII.1. Principales voies d'accès aux monomères du nylon 6-6.

Celles choisies à l'origine par Du Pont partaient :
. du phénol pour l'acide adipique,
. du furfural pour l'hexaméthylène diamine.

La première transformation est pratiquement abandonnée aujourd'hui en raison du coût trop élevé du phénol ; la seconde, bien que partant de déchets végétaux à bas prix de revient, n'est plus pratiquée depuis longtemps étant donné les très faibles rendements obtenus par rapport à la matière végétale de départ (il faut en effet 23 t de raffles de maïs pour fabriquer 1 t du tétrahydrofuranne intermédiaire).

La figure XII.1 montre également l'importance de l'adiponitrile dans la synthèse de l'hexaméthylène diamine. Par ailleurs, le cyclohexane est un intermédiaire essentiel de la synthèse des nylons 6 et 66. On étudiera donc successivement la fabrication des quatre produits suivants :
. cyclohexane,
. acide adipique,
. adiponitrile
. hexaméthylène diamine.

I.1. LE CYCLOHEXANE

Le cyclohexane (d_4^{20} = 0,779, F = 6,5° C, $E_{1,013}$ = 81,4° C) peut être extrait de certaines coupes appropriées d'essence qui en renferment de 5 à 15 % en poids, mais la simple distillation fractionnée ne permet pas un enrichissement supérieur à 85 % poids. Or, le niveau de pureté requis pour les utilisations du cyclohexane, notamment pour son oxydation, est bien supérieur. Pour ce faire, on peut mettre en œuvre la **distillation extractive** au phénol (procédé Humble) ou au phénoxyéthanol (U.R.B.K.) qui permet d'atteindre des puretés supérieures à 99 %.

La figure XII.1 suivante résume les principales voies d'accès aux deux monomères :

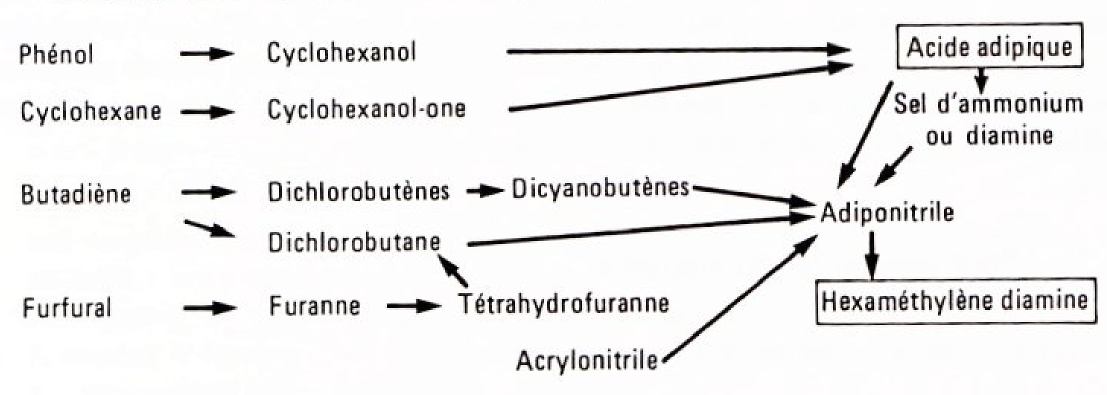


Fig. XII.1. Principales voies d'accès aux monomères du nylon 6-6.

Celles choisies à l'origine par Du Pont partaient :
. du phénol pour l'acide adipique,
. du furfural pour l'hexaméthylène diamine.

La première transformation est pratiquement abandonnée aujourd'hui en raison du coût trop élevé du phénol ; la seconde, bien que partant de déchets végétaux à bas prix de revient, n'est plus pratiquée depuis longtemps étant donné les très faibles rendements obtenus par rapport à la matière végétale de départ (il faut en effet 23 t de raffles de maïs pour fabriquer 1 t du tétrahydrofuranne intermédiaire).

La figure XII.1 montre également l'importance de l'adiponitrile dans la synthèse de l'hexaméthylène diamine. Par ailleurs, le cyclohexane est un intermédiaire essentiel de la synthèse des nylons 6 et 66. On étudiera donc successivement la fabrication des quatre produits suivants :
. cyclohexane,
. acide adipique,
. adiponitrile
. hexaméthylène diamine.

I.1. LE CYCLOHEXANE

Le cyclohexane (d_4^{20} = 0,779, F = 6,5° C, $E_{1,013}$ = 81,4° C) peut être extrait de certaines coupes appropriées d'essence qui en renferment de 5 à 15 % en poids, mais la simple distillation fractionnée ne permet pas un enrichissement supérieur à 85 % poids. Or, le niveau de pureté requis pour les utilisations du cyclohexane, notamment pour son oxydation, est bien supérieur. Pour ce faire, on peut mettre en œuvre la **distillation extractive** au phénol (procédé Humble) ou au phénoxyéthanol (U.R.B.K.) qui permet d'atteindre des puretés supérieures à 99 %.

Aux Etats-Unis, Phillips parvient à ce résultat en associant à la distillation une étape d'isomérisation du méthylcyclopentane en cyclohexane ; c'est le seul producteur mondial opérant par extraction ; il fournit ainsi 13 % du cyclohexane produit aux Etats-Unis. De tels procédés ne sont pas pratiqués en Europe de l'Ouest et au Japon où l'on préfère la technique d'hydrogénation du benzène.

I.1.1. L'hydrogénation du benzène

I.1.1.1. Le principe de la transformation

Elle est très exothermique et se fait avec contraction de volume, selon la réaction suivante :

$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \qquad \Delta H^o_{298} = -206 \text{ kJ/mol}$$

Elle est donc favorisée par une basse température et une forte pression partielle de l'hydrogène. Quelle que soit la valeur de ce dernier paramètre, le niveau thermique ne doit pas dépasser 235° C, si l'on désire respecter les spécifications actuelles du cyclohexane (moins de 100 ppm de benzène).

La réaction peut être effectuée en phases liquide ou vapeur et nécessite l'emploi d'un catalyseur. Les plus utilisés sont le nickel et le platine, mais le palladium, le cuivre, le rhodium ainsi que des sulfures de molybdène, tungstène ou nickel peuvent aussi être envisagés. Dans le cas de l'emploi de métaux nobles, la teneur en soufre de la charge doit être inférieure à 1 ppm.

La vitesse de réaction se maintient constante jusqu'à des taux de transformation importants (ordre zéro par rapport au benzène). Deux réactions secondaires doivent être évitées car elles diminuent la pureté du cyclohexane ; il s'agit de la transformation en méthylcyclopentane et de l'hydrocraquage. L'équilibre d'isomérisation du cyclohexane en méthylcyclopentane correspond, à 200° C, à une conversion de 68 %, qui atteint 83 %, à 300° C. Il est donc nécessaire de choisir un catalyseur qui ne favorise pas cette réaction. Avec les systèmes à base de nickel, elle n'apparaît qu'à partir de 250° C. Par ailleurs, l'hydrogène ne doit pas contenir d'impuretés susceptibles d'empoisonner les phases actives introduites.

I.1.1.2. La mise en œuvre industrielle

Les procédés industriels se différencient par les caractéristiques suivantes :

— Les conditions opératoires, suivant que la réaction a lieu en phase liquide ou en phase vapeur.

— La nature du catalyseur.

— La méthode utilisée pour compenser l'élévation de température, due à l'exothermicité de la réaction. En ce qui concerne ce dernier point, on peut, en lit fixe, résoudre le problème de deux façons :

. soit en installant plusieurs réacteurs adiabatiques en série, et on abaisse la température entre chaque réacteur, par trempe directe, ou par refroidissement dans des échangeurs de chaleur ; mais la solution est lourde et encombrante,

. soit en utilisant un réacteur multitubulaire avec circulation de fluide caloporteur, côté calandre ; mais l'obligation de remplir chaque tube de catalyseur de façon homogène pour assurer la régularité des pertes de charge, débits, conversions unitaires, ainsi que le nombre forcément élevé de ces tubes, rendent la solution onéreuse en investissements et malcommode à l'exploitation.

Lorsque le catalyseur est en suspension, l'évacuation des calories peut se faire par circulation du milieu à l'extérieur du réacteur, au travers d'un échangeur.

1. Les procédés en phase liquide

a) Le procédé Hydrar de U.O.P. (actuellement HB Unibon) (Fig. XII.2)

Ce fut le premier procédé industriel d'hydrogénation du benzène mis en vente dans le monde.

Il utilise, en **lit fixe**, un catalyseur à base de **platine promu par un sel de lithium**, qui peut tolérer des teneurs en soufre dans le benzène allant jusqu'à 300 ppm et dont la V.V.H. par rapport au benzène liquide est de l'ordre de 1,5.

Le mode opératoire est le suivant :

L'hydrogène subit en général un prétraitement : lavage à la soude pour le débarrasser de l'H_2S et du CO_2, méthanation pour éliminer le CO. Le benzène de charge et un recyclage de cyclohexane, mélangés à l'hydrogène frais ou recyclé après recompression à la pression nécessaire, sont préchauffés, puis introduits dans une série de deux ou trois réacteurs, dont les températures s'étagent entre **200 et 300° C** et qui opèrent sous **$3{,}0.10^6$ Pa abs.** environ. La conversion par passe du benzène est pratiquement complète.

L'effluent des réacteurs, refroidi par échange thermique avec la charge, est tout d'abord soumis à une détente ; les gaz, après purge pour éviter l'accumulation d'inertes, sont recyclés ; une partie du liquide est aussi retournée comme diluant afin de faciliter le contrôle de la température ; l'autre partie subit une nouvelle détente qui la débarrasse des hydrocarbures légers.

Les gaz recyclés doivent avoir une teneur minimale en hydrogène de l'ordre de 30 % volume. Le rapport molaire hydrogène/hydrocarbures à l'entrée des réacteurs est d'environ 2/1.

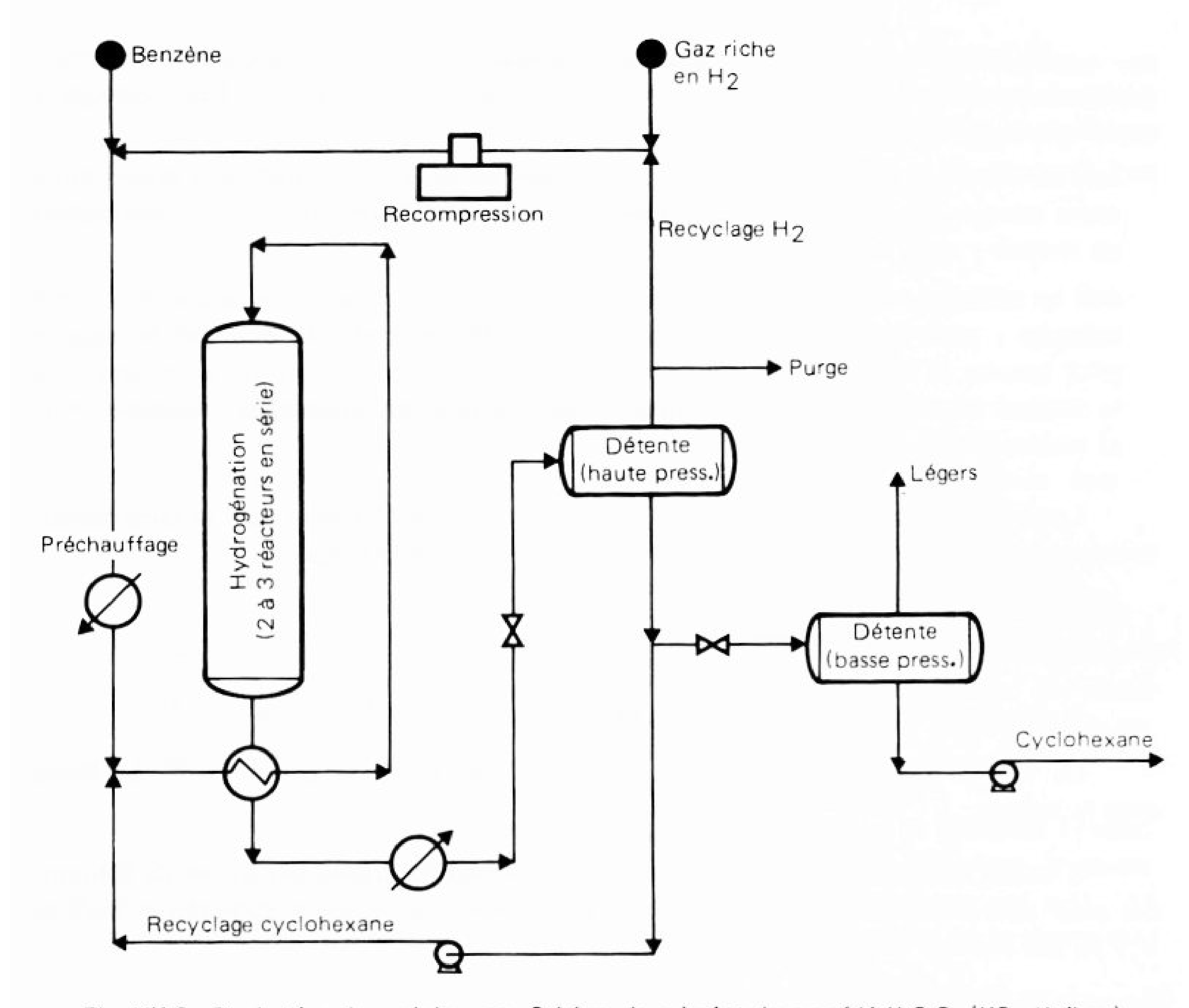


Fig. XII.2. Production de cyclohexane. Schéma de principe du procédé U.O.P. (HB - Unibon).

b. Le procédé Houdry

Il comprend trois réacteurs en série, opérant en lits fixes entre 140–190 et 220–250° C. Le premier traite la plus grande partie de la charge et un recyclage de cyclohexane, le second le reste de la charge, l'effluent du premier réacteur et un recyclage de cyclohexane. Le troisième, qui contient environ la moitié du catalyseur nécessaire à la réaction, achève l'hydrogénation sur l'effluent du second réacteur.

c. Le procédé Sinclair-Engelhard

Dans ce procédé, appelé HA 84, l'hydrogénation est effectuée en un seul réacteur opérant en lit fixe. L'élimination de la chaleur se fait in situ à l'aide d'un faisceau tubulaire avec production de vapeur. Il n'y a pas besoin de recyclage de cyclohexane. Par contre, il semble qu'un fort débit d'hydrogène soit prévu pour éviter l'emballement de la réaction.

Ces trois procédés utilisent comme catalyseur des métaux nobles.

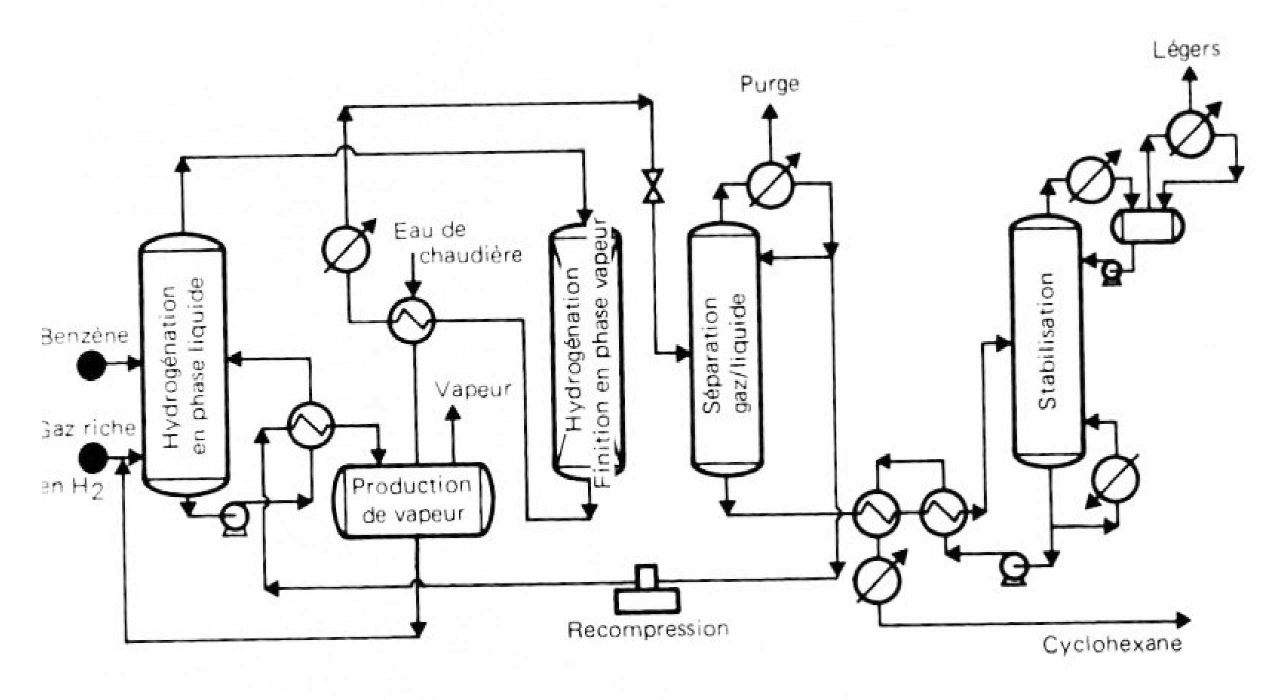


Fig. XII.3. Production de cyclohexane. Schéma de principe du procédé I.F.P.

d. Le procédé I.F.P. (Fig. XII.3)

La réaction s'effectue en presque totalité en **phase liquide,** dans un dispositif fonctionnant à **200° C** sous **4,10.10^6 Pa abs.,** en présence de **nickel de Raney** maintenu en suspension par agitation à l'aide d'une circulation externe. Le produit hydrogéné quitte le réacteur en phase vapeur, ce qui contribue ainsi à faciliter l'évacuation d'une partie des calories.

L'autre partie de la chaleur dégagée est récupérée dans un échangeur disposé sur le circuit extérieur et utilisée à la production de vapeur basse pression.

Un réacteur de finition traite l'effluent gazeux non transformé et peut assurer la régularité et la qualité de la production, lorsque le catalyseur de la phase liquide se désactive du fait de la présence de soufre dans la charge.

Le rendement est pratiquement stœchiométrique. La pureté du produit obtenu dépend de celle du benzène de charge : lorsque son point de fusion est de 5,4° C, on obtient du cyclohexane à 99,8 %+ (point de fusion : 6,2° C).

Ces dernières années, l'I.F.P. a mis au point un nickel non pyrophorique, à présent employé dans les nouvelles unités ; ceci permet la suppression de l'atelier de fabrication in situ du catalyseur.

e. Les procédés utilisant le nickel en lit fixe

– Le **procédé Arosat,** développé par **Lummus,** utilise à la fois un recyclage liquide et un autre gazeux ; la production de vapeur basse pression est réalisée par un échange thermique approprié au sein du système réactionnel.

— Le **procédé B.P.** effectue l'hydrogénation en deux étapes : l'effluent du premier réacteur contient 95 % poids de cyclohexane. Le contrôle de la température de réaction est assuré par des recyclages liquide et vapeur : comme on utilise à la fois la chaleur sensible et celle de vaporisation du cyclohexane recyclé, le taux de recirculation peut être largement abaissé, mais par contre la pression partielle d'hydrogène se trouve diminuée. De la sorte, un second réacteur d'hydrogénation devient nécessaire pour compléter la réaction.

D'autres procédés utilisent les mêmes principes suivant des technologies particulières (Haines, Mitsubishi, Société Chimique des Charbonnages).

2. Les procédés en phase vapeur

Ce sont :

a. Le procédé Bexane développé par Stamicarbon (D.S.M.)

Il utilise un réacteur multitubulaire contenant un catalyseur supporté à base de **platine.** L'évacuation des calories se fait à l'aide d'un fluide caloporteur qui assure la vaporisation de la charge de benzène, préalablement déshydratée par distillation azéotropique, et la production de vapeur à $1{,}0.10^6$ Pa abs.

La réaction s'effectue sous **$3{,}0.10^6$ Pa abs.** environ, à une température initiale de l'ordre de **370° C** abaissée à la sortie à **220° C.**

La transformation est pratiquement complète. Un réacteur de finition est prévu pour assurer une hydrogénation totale en présence de nickel.

b. Le procédé Hytoray développé par Toyo Rayon

Le catalyseur employé, appelé T-61, est sans doute à base d'un métal noble.

I.1.2. Données économiques

Le tableau XII.2 donne un aperçu des performances économiques de deux procédés types de fabrication du cyclohexane en phases liquide et vapeur.

I.1.3. Usages et producteurs

Le tableau XII.3 fournit les spécifications commerciales moyennes du cyclohexane. La quasi-totalité du cyclohexane produite dans le monde est utilisée pour les synthèses de l'acide adipique et du caprolactame ; une faible proportion l'est comme solvant, ainsi que le montre le tableau XII.4. Ce tableau indique également les productions, capacités et consommations en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon.

Tableau XII.2

Production de cyclohexane. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Nature du procédé	Phase liquide	Phase vapeur
Technologie type	I.F.P.	Toray
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	30	38
Consommations par tonne de cyclohexane :		
Matières premières :		
Benzène (t)	0,93	0,93
Hydrogène (Nm^3)	50	900 (1)
Sous-produit :		
Gaz combustible (Nm^3)	–	140
Utilités :		
Vapeur MP (t)	0,08	0,60
BP (t)	(– 0,95)	(– 0,95)
Electricité (kWh)	11	80
Eau de refroidissement (m^3)	3,5	8
Eau de chaudière (m^3)	0,95	0,95
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	5	5
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	1	1

(1) A 90 % volume.

Tableau XII.3

Spécifications commerciales moyennes du cyclohexane

Pureté (% pds) mini.		99,5
Point de fusion (°C)		5,6
Intervalle de distillation (5-95 %) (°C) maxi.		1,5
Benzène	(ppm) maxi.	300
Hydrocarbures aliphatiques	(ppm) maxi.	5 000
Soufre	(ppm) maxi.	5
Résidus non volatils	(ppm) maxi.	125

Tableau XII.4

Production et consommation de cyclohexane en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Acide adipique	53	63	7
Caprolactame	39	31	90
Solvants et divers	8	6	3
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Hydrogénation du benzène	100	100	100
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	650	825	475
Capacité (10^3 t/a)	995	1 300	620
Consommation (10^3 t/a)	760	750	440

I.2. L'ACIDE ADIPIQUE

L'acide adipique (d_4^{25} = 1,360, F = 135° C) est fabriqué industriellement soit à partir du cyclohexane, pour environ 95 % de la production, soit à partir de phénol.

I.2.1. La production d'acide adipique à partir de phénol

Dans une première étape, le phénol est hydrogéné à l'état fondu en cyclohexanol, en présence d'un catalyseur au **nickel.** On opère vers **150° C**, sous **0,3.10^6 Pa abs.** La conversion par passe du phénol atteint 99,5 %. La seconde étape consiste à oxyder le cyclohexanol en acide adipique par l'acide nitrique, en présence d'un catalyseur à base de vanadium et de cuivre. Cette opération est identique à celle réalisée dans la deuxième étape d'oxydation du cyclohexane (voir chapitre XII, paragraphe I.2.2.2.a).

Le rendement molaire en acide adipique à partir du phénol est de 85–90 % de la théorie. Ce procédé est utilisé aux Etats-Unis par Allied et Monsanto.

I.2.2. La production d'acide adipique à partir de cyclohexane

L'opération s'effectue en deux étapes.

I.2.2.1. L'oxydation du cyclohexane

On opère en **phase liquide,** vers **145–175° C,** sous **0,8 à 1,0.10^{6} Pa abs.,** en présence d'un sel de **cobalt** soluble (naphténate ou octoate), comme indiqué au chapitre X, paragraphe I.6.1 à propos de la synthèse du phénol. La conversion par passe est de 4 à 6 %, le rendement global en mélange cyclohexanol-cyclohexanone, acide adipique et ses esters est de l'ordre de 80 % mole (procédé **Stamicarbon**).

L'oxydation en présence d'**acide borique** (procédés **Scientific Design et I.F.P.**) permet de porter la conversion par passe à 10 %, d'augmenter le rendement en mélange Ol/One jusqu'à 90 % avec un rapport molaire Ol/One de 9 à 10/1 au lieu de 1/1. Bien que beaucoup de sous-produits obtenus par la méthode classique soient des précurseurs de l'acide adipique, l'adoption d'une première étape donnant une sélectivité importante en mélange Ol/One conduit au total à un rendement en acide adipique plus élevé.

I.2.2.2. L'oxydation des produits de la première étape en acide adipique

Elle s'effectue avec deux types d'oxydants :

a) Par l'acide nitrique

Le mélange obtenu à l'issue de l'oxydation initiale est traité par un excès d'acide nitrique à 60 % poids (rapport volumique acide nitrique/mélange Ol/One = 5/1), en présence de 0,2 % poids d'un catalyseur constitué par du **métavanadate d'ammonium** et de la tournure de **cuivre.**

La réaction est très exothermique ; on la met en œuvre dans deux réacteurs en série dans lesquels le milieu réactionnel est maintenu, par circulation externe et refroidissement, à **60–80° C** dans le premier, et à **100° C** dans le second. Les temps de séjour dans ces deux équipements sont respectivement de l'ordre de 5 et de 7 min.

Lorsqu'on utilise un mélange Ol/One très pur ou du cyclohexanol, le rendement molaire en acide adipique atteint 92 à 96 %.

Une séparation des gaz est nécessaire pour éliminer l'azote et le N_2O et recycler $NO + NO_2$.

L'acide adipique est récupéré par cristallisation entre 30 et 70° C. La liqueur-mère est concentrée sous vide, puis recyclée à l'oxydation nitrique. Une fraction de cette liqueur est purgée et traitée pour en extraire les acides succinique et glutarique, principaux sous-produits de la réaction.

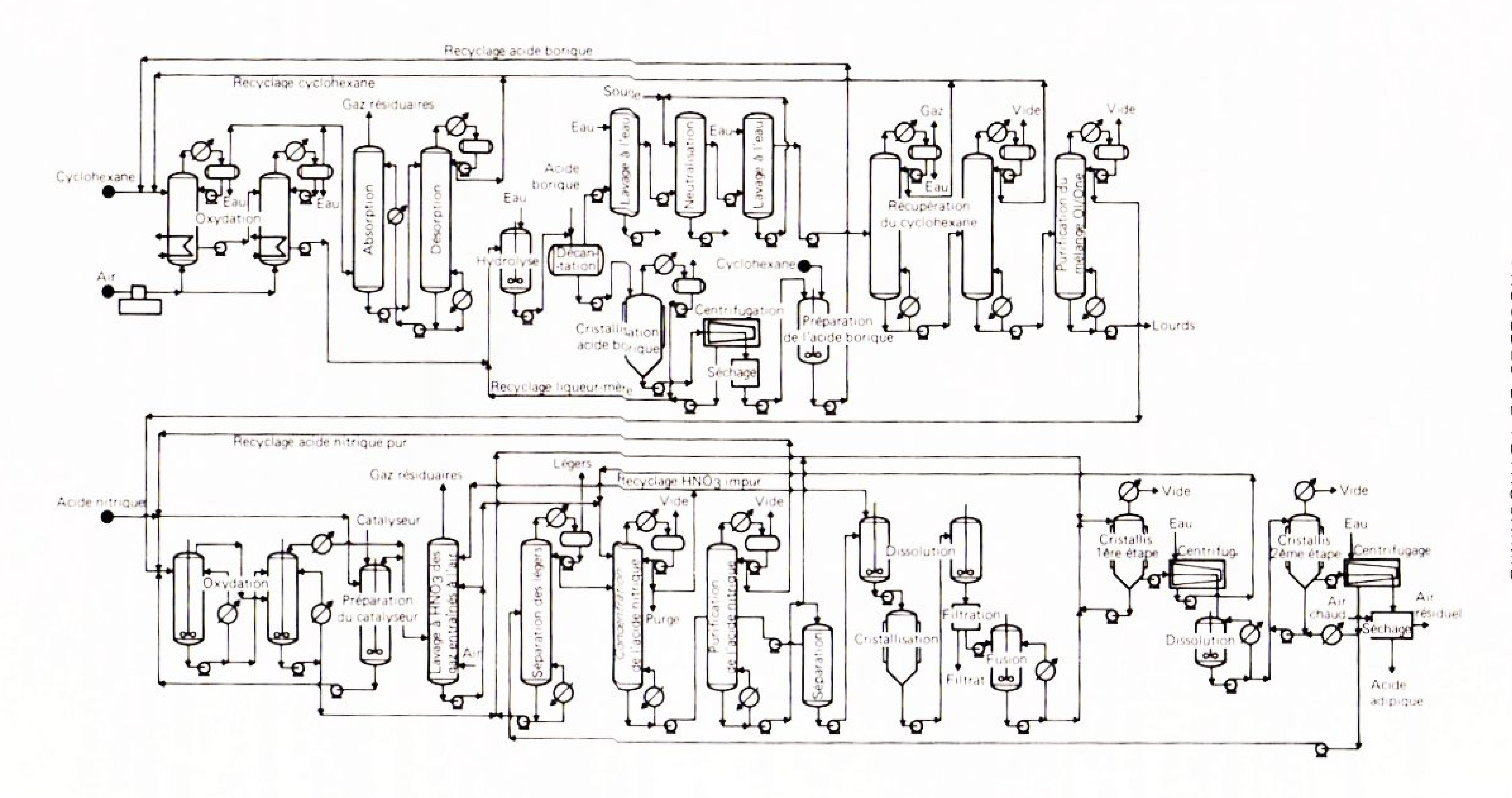


Fig. XII.4. Production d'acide adipique par oxydation du cyclohexane en deux étapes à l'air (acide borique) et à l'acide nitrique. Procédé Scientific Design.

L'acide adipique brut est purifié par recristallisation, centrifugation et séchage. Ce procédé est notamment proposé par **Scientific Design.** La figure XII.4 présente le schéma de principe d'une installation industrielle opérant selon cette technique.

b) Par l'air

On peut réaliser la seconde étape d'oxydation par l'air, vers **70–80° C**, sous **$0{,}7.10^6$ Pa abs.**, en présence d'**acétate de cuivre** et de **manganèse** comme catalyseur. La purification de l'acide adipique se fait, comme dans l'oxydation nitrique, par cristallisation.

Ce procédé présente sur le précédent l'avantage de poser moins de problèmes de corrosion, mais le rendement en acide adipique n'est pas aussi élevé.

I.2.3. Les autres procédés industriels en cours de développement

Parmi les nombreuses voies proposées pour la fabrication de l'acide adipique, on peut citer :

– **L'oxydation directe par l'air du cyclohexane,** en solution dans l'acide acétique, proposée par **Asahi.**

Cette technique utilise comme catalyseur d'oxydation de l'**acétate de cobalt** et opère vers **90–100° C.** La sélectivité molaire en acide adipique atteint 70–75 %, pour des taux de conversion par passe de 50 à 75 %. Ce procédé, bien qu'autorisant un rendement en acide adipique comparable à celui des voies examinées précédemment, n'a pas eu à ce jour le développement industriel qu'on pouvait en attendre ; la raison en incombe aux coûts d'investissement élevés, liés en particulier à la récupération et au recyclage de l'acide acétique, à la régénération du catalyseur et aux dispositifs de refroidissement nécessités par la forte exothermicité de la réaction.

– **La carbonylation du butadiène** (procédé **B.A.S.F.**)

On opère en deux étapes :

Dans la première, le butadiène réagit sur le monoxyde de carbone et le méthanol à **120° C**, sous **60.10^6 Pa abs.** Le catalyseur employé pour ce faire est du **dicobalt octacarbonyle** – $Co_2(CO)_8$ –, en présence d'une base azotée hétérocyclique. Il se forme avec 98 % mole de sélectivité le pentène-3 oate de méthyle :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + CO + CH_3OH \rightarrow CH_3 - CH = CH - CH_2COOCH_3$$

Dans la seconde, l'ester oléfinique est envoyé dans un autre réacteur avec une nouvelle quantité d'oxyde de carbone et de méthanol ; on opère à plus haute température : **185° C,** mais à plus basse pression : **$3{,}0.10^6$ Pa abs.** On forme avec un rendement molaire de 75 % l'adipate de méthyle ; il apparaît en outre du glutarate et de l'éthyl succinate de méthyle.

Tableau XII.5

Production d'acide adipique. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 100 000 t/a

Nature du procédé	Hydrogénation du phénol Oxydation nitrique	Oxydation du cyclohexane	
		Oxydation à l'air (cobalt) Oxydation nitrique	Oxydation à l'air (acide borique) Oxydation nitrique
Technologie type	Allied/Monsanto	Stamicarbon	Scientific Design
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	280	340	420
Consommations par tonne d'acide adipique :			
Matières premières :			
Cyclohexane (t)	–	0,75	0,73
Phénol (t)	0,71	–	–
Produits chimiques :			
Hydrogène (kg)	70	–	–
Acide nitrique (t)	0,82	0,87	0,80
Acide borique (kg)	–	–	95
Soude (kg)	–	65	–
Divers et catalyseurs (FF)	20	150	50
Utilités :			
Vapeur (t)	4,5	10	14
Electricité (kWh)	200	400	390
Combustible (10^6 kJ)	–	1,2	0,5
Eau de refroidissement (m^3)	100	620	580
Eau de procédé (m^3)	2	10	10
Azote (Nm^3)	–	1,5	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	8	12	14

Tableau XII.6

Spécifications commerciales moyennes de l'acide adipique

Pureté (%) mini.	99,7
Température de fusion (^{o} C)	15,20
Résidu (ppm) maxi.	12
Fer (ppm) maxi.	2

L'adipate de méthyle, après purification par distillation, est hydrolysé en acide adipique.

Malgré des investissements importants, liés aux pressions élevées mises en œuvre dans la première étape, ce procédé semble économiquement comparable aux voies classiques.

– **La dimérisation des acrylates**

Cette technique peut présenter l'avantage, comme la précédente, de ne pas lier l'acide adipique au benzène, mais aux oléfines. En effet, l'acrylate de méthyle résulte de l'oxydation du propylène en acide acrylique que l'on estérifie ensuite par le méthanol :

$$CH_2 = CH - CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH - COOH \rightarrow CH_2 = CH - COOCH_3$$

La dimérisation de l'acrylate a lieu en présence de **chlorure de palladium** et de benzonitrile comme catalyseur. On opère à **80° C,** sous azote. Pour un temps de contact de 35 min, la conversion par passe atteint 45 % et la sélectivité en dimère linéaire 92 % mole :

$$2\,CH_2 = CH - COOCH_3 \rightarrow CH_3 - COO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COO - CH_3$$

L'ester formé doit ensuite être purifié par fractionnement, hydrogéné et hydrolysé en acide adipique.

L'avantage économique de ce procédé par rapport aux voies classiques dépend du rapport des prix des matières premières initialement transformées, c'est-à-dire du propylène et du benzène.

I.2.4. Données économiques

Le tableau XII.5 fournit un aperçu des éléments économiques relatifs aux diverses voies industrielles possibles d'obtention de l'acide adipique.

I.2.5. Usages et producteurs

Le tableau XII.6 donne les spécifications commerciales moyennes de l'acide adipique utilisé dans les polyamides.

Le tableau XII.7 rassemble pour sa part les principaux usages de ce monomère en 1981, en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau XII.7

Production et consommation d'acide adipique en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Nylon 6-6 :			
Fibres	79	80	53
Résines	15	10	10
Polyesters insaturés	–	–	20
Résines polyuréthannes	3	6	17
Plastifiants et autres usages	3	4	
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Cyclohexane	90	96	96
Phénol	10	4	4
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	600	550	50
Capacité (10^3 t/a)	850	785	70
Consommation (10^3 t/a)	530	570	70

I.3. L'ADIPONITRILE $NC - (CH_2)_4 - CN$ ($d_4^{20} = 0,965$, $F = 2,3^\circ C$, $E_{1,013} = 295^\circ C$)

Depuis que Du Pont a abandonné la production d'adiponitrile à partir du furfural, selon le schéma réactionnel suivant :

$$\text{furfural (C}_4\text{H}_3\text{O–CHO)} \xrightarrow{-CO} \text{furanne} \xrightarrow{+H_2} \text{tétrahydrofuranne} \xrightarrow{+Cl_2} Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{+KCN} (CH_2)_4(CN)_2$$

il existe trois voies industrielles pour produire l'adiponitrile, qui partent soit d'acide adipique, soit de butadiène, soit d'acrylonitrile.

I.3.1. La production d'adiponitrile à partir d'acide adipique

Ce procédé n'est plus utilisé aux Etats-Unis depuis la fermeture de l'unité de Monsanto en 1980 ; il l'est encore dans certains autres pays.

Il consiste à faire réagir l'ammoniac sur l'acide adipique en présence d'un catalyseur à base d'**acide phosphorique,** de façon à accélérer la réaction suivante :

$$HO_2C - (CH_2)_4 - CO_2H + 2NH_3 \rightarrow NC - (CH_2)_4 - CN + 4H_2O$$

Il se forme intermédiairement de l'adipate d'ammonium et de l'adipamide, qui sont déshydratés en adiponitrile grâce au catalyseur.

Dans l'ancien procédé en **phase vapeur,** un mélange, constitué d'ammoniac et d'acide adipique dans un rapport volumique de 20/1 était dirigé entre **300 et 350° C** sur un lit catalytique à base d'acide phosphorique et de bore. La décomposition thermique qui se produisait lors de la vaporisation de l'acide adipique limitait à 80 % mole la sélectivité en dinitrile.

Le nouveau procédé en **phase liquide,** développé par **I.C.I. et Monsanto,** opère dans l'acide fondu entre **200 et 300° C,** en présence d'acide phosphorique. La sélectivité en adiponitrile, purifié par distillation et recristallisation, atteint 90 % mole.

I.3.2. La production d'adiponitrile à partir de butadiène

On peut utiliser la voie indirecte, qui passe par l'intermédiaire des dichlorobutènes, ou celle de l'hydrocyanuration directe.

I.3.2.1. La voie indirecte

Elle est suivie par **Du Pont** depuis 1950. Elle comporte trois étapes : chloration du butadiène, cyanuration des dichlorobutènes obtenus, hydrogénation des dicyano-butènes.

– La **chloration du butadiène** s'effectue en **phase vapeur,** sans catalyseur, entre **125 et 230° C,** avec un excès de butadiène par rapport au chlore. On obtient, avec une sélectivité molaire de 96 %, un mélange de trois dérivés dichlorés selon la réaction suivante :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow \begin{cases} ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl \quad \sim 66\,\% \quad \text{cis + trans} \\ CH_2 = CH - CHCl - CH_2Cl \quad \sim 33\,\% \end{cases}$$

On forme aussi des sous-produits polychlorés, des dimères chlorés (vinylcyclohexène chloré) et des oligomères du butadiène. Après élimination de ces dérivés secondaires, le mélange des trois isomères des dichlorobutènes est envoyé à l'étape de cyanuration.

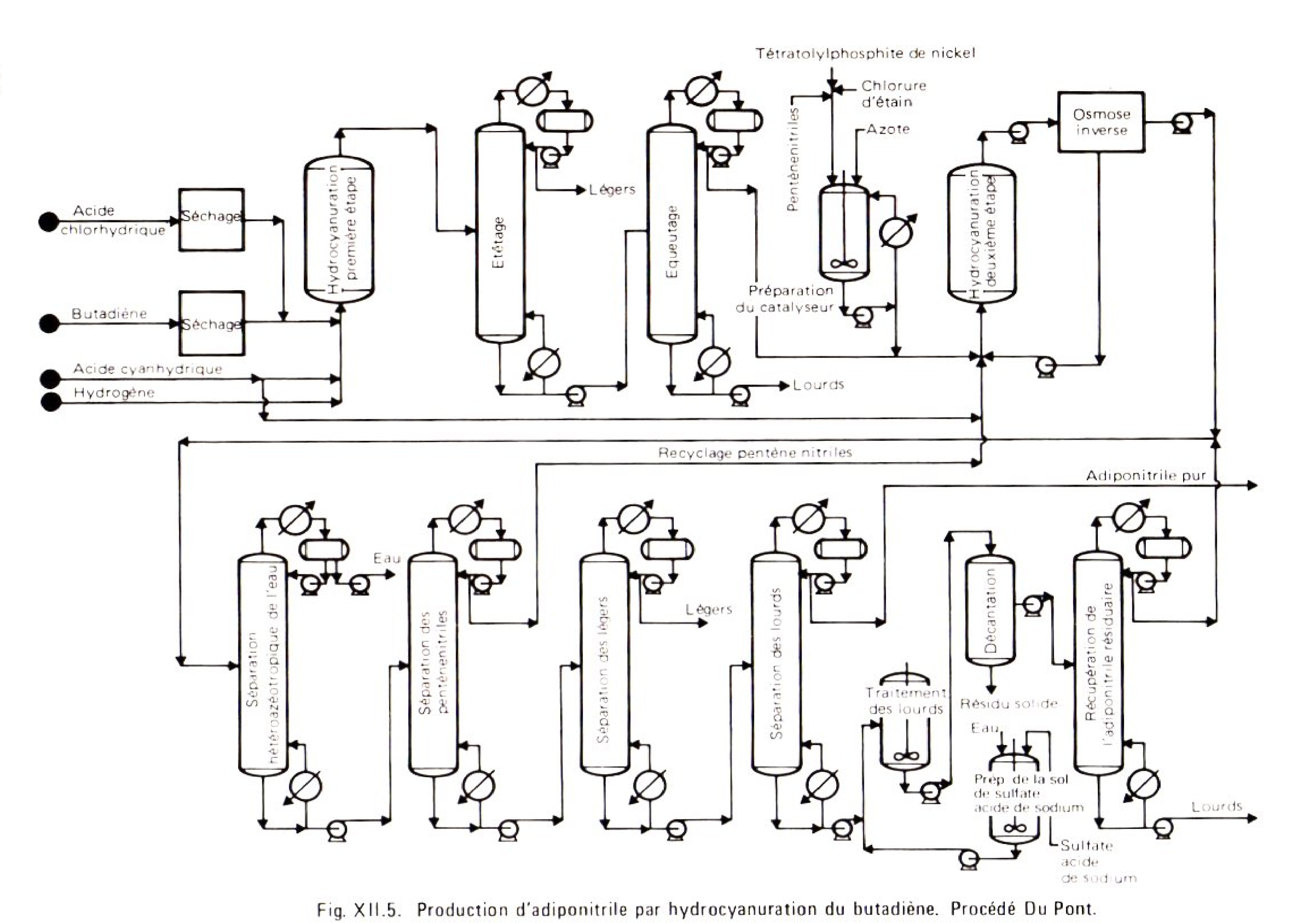


Fig. XII.5. **Production d'adiponitrile par hydrocyanuration du butadiène. Procédé Du Pont.**

– La **cyanuration des dichlorobutènes** a lieu en **phase liquide** vers **80° C**, en présence d'un catalyseur constitué par un cyanure complexe de **cuivre**. On utilise pour ce faire soit l'acide cyanhydrique, soit un cyanure alcalin. La présence de dichloro-3,4 butène-1 n'est pas gênante car, par réarrangement allylique, il conduit après cyanuration aux dicyano-1,4 butène-2 cis et trans ; la sélectivité molaire atteint 95 % environ.

– Dans la troisième étape, le mélange des deux dicyanobutènes cis et trans est hydrogéné en **phase vapeur**, à **300° C**, sur un catalyseur au **palladium**. La sélectivité molaire en adiponitrile de cette dernière phase réactionnelle est de 95–97 %.

Ce procédé présente l'inconvénient majeur de mettre en œuvre de grandes quantités de chlore, qui n'entre pas dans la composition du produit final, d'où l'intérêt des techniques d'hydrocyanuration directe.

I.3.2.1. La voie directe

Ce procédé est en fonctionnement chez **Du Pont** à Orange (Texas) depuis 1971. Une seconde unité a été mise en œuvre en France en 1977 par Rhône-Poulenc et Du Pont (Fig. XII.5).

On opère **en deux étapes** :

Dans la première, un mélange préalablement séché de butadiène et d'acide chlorhydrique est introduit dans le réacteur avec de l'acide cyanhydrique entraîné par de l'azote. Le rapport molaire butadiène/HCN/N_2/HCl est de 1/1/1/0,1. Le temps de séjour reste inférieur à 1 h, à **210–220° C**, en présence de **chromite de cuivre** et de **magnésium** comme catalyseur. On obtient avec une conversion par passe quasi totale un mélange de pentène-3 et -4 nitriles (88 %) et de méthyl-3 butène-1 et -2 nitriles ramifiés (12 %), soit :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + HCN \nearrow CH_3 - CH = CH - CH_2 - CN$$

$$\searrow CH_2 = CH - \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}} - CN$$

L'effluent du réacteur est soumis à deux distillations successives (de l'ordre de 30 plateaux chacune) qui permettent de séparer les isomères linéaires des ramifiés et divers autres produits, tels HCN, HCl, etc.

Dans la seconde étape, les pentènenitriles linéaires sont traités à nouveau par HCN en présence d'un catalyseur, que l'on prépare dans un réacteur annexe, en faisant réagir une solution de **tétratolylphosphite nickel** dans un mélange de m- et p-**tritolylphosphites** avec une solution de **$SnCl_2$** dans le tétrahydrofuranne. La préparation du catalyseur se fait sous azote en présence de pentène-3 et -4 nitriles. La séparation des produits de la réaction du catalyseur à recycler est réalisée par osmose inverse au travers d'une membrane appropriée.

La purification de l'adiponitrile est effectuée dans une série de colonnes à distiller (20 à 35 plateaux), mais à la dernière étape de distillation une fraction non négligeable de l'adiponitrile passe en fond de colonne avec les produits lourds et les goudrons. Ce soutirage est alors traité par du sulfate acide de sodium en solution à 10 % poids, avec un temps de séjour d'environ 1/2 h ; la phase organique décantée est fractionnée et recyclée.

On obtient l'adiponitrile avec un rendement molaire de 90 % pour une conversion par passe de 98 %.

I.3.3. La production d'adiponitrile à partir d'acrylonitrile

Il s'agit de la dimérisation, avec hydrogénation, de l'acrylonitrile. Cette technique a été développée par voie électrochimique au cours des années 60 par **Monsanto** et commercialisée sous le nom de procédé **E.H.D.** (Electro Hydro Dimerisation). D'autres sociétés, engagées dans la fabrication du nylon 6-6, ont proposé diverses variantes. C'est le cas de **Asahi, Du Pont, Halcon, I.C.I. et U.C.B.**

I.3.3.1. Le principe de la transformation

Elle se déroule dans une cellule électrolytique où se produisent les réactions suivantes :

A la cathode :

$$2CH_2 = CH - CN + 2H_2O + 2e \rightarrow NC - (CH_2)_4 - CN + 2OH^-$$

A l'anode :

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2\,O_2 + 2e$$

Et globalement :

$$2CH_2 = CH - CN + H_2O \rightarrow NC - (CH_2)_4 - CN + 1/2\,O_2$$

On opère à 50 % de taux de conversion par passe et la sélectivité molaire en adiponitrile est voisine de 92 %. Les réactions secondaires sont essentiellement constituées par l'hydrogénation de l'acrylonitrile en propionitrile et la polymérisation de l'acrylonitrile, auxquelles il faut ajouter la production d'acrylamides, d'acrylates, d'hydroxypropionitrile et d'oxydipropionitrile.

Le mécanisme généralement admis pour l'hydroisomérisation consisterait dans la formation préalable d'un dianion par transfert de deux électrons :

$$CH_2 = CH - CN + 2e \rightarrow \overset{(-)}{C}H_2 - \overset{(-)}{C}H - CN$$

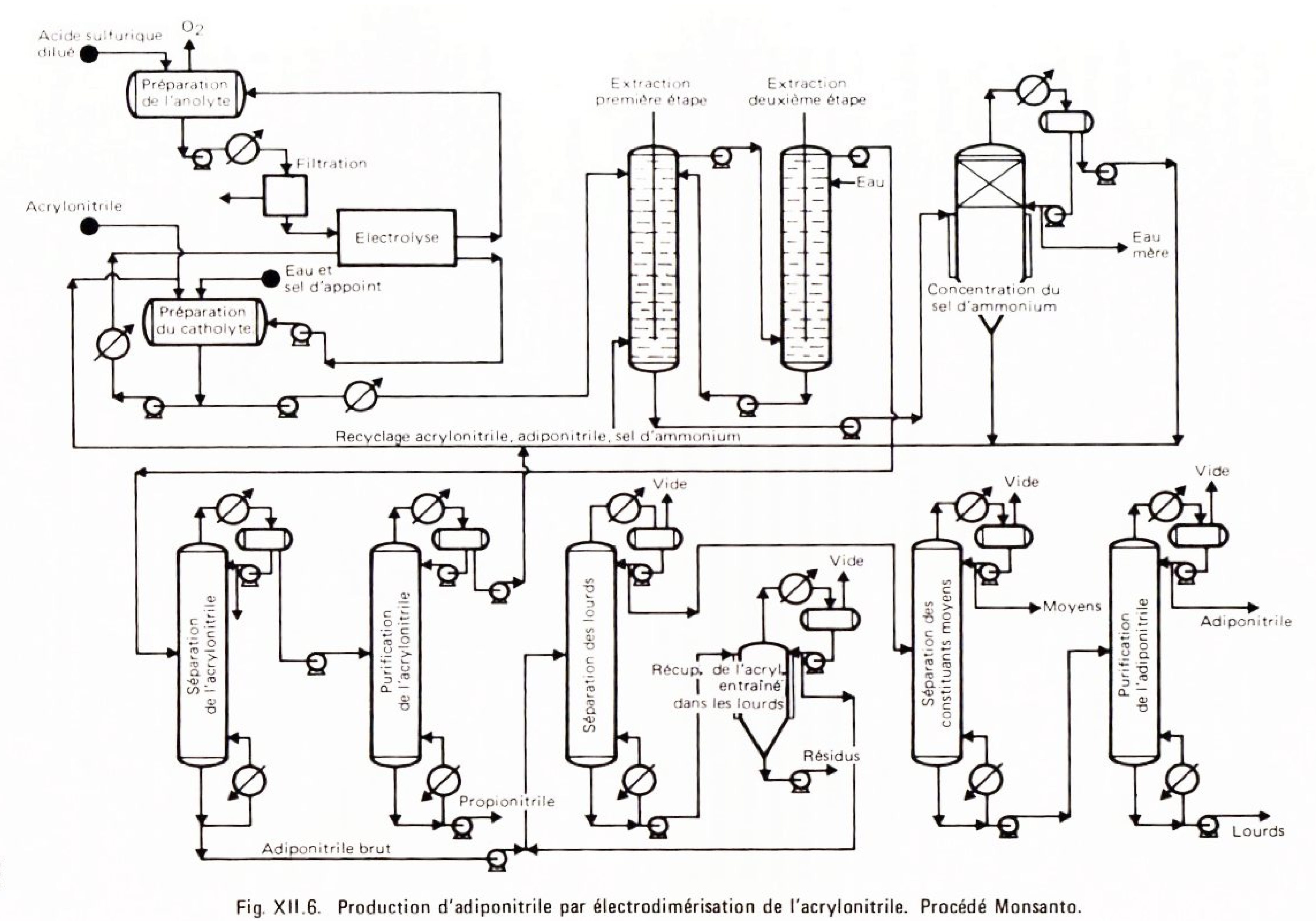


Fig. XII.6. **Production d'adiponitrile par électrodimérisation de l'acrylonitrile. Procédé Monsanto.**

suivie de la dimérisation par couplage avec une autre molécule d'acrylonitrile :

$$\overset{(-)}{CH_2} - \overset{(-)}{CH} - CN + CH_2 = CH - CN \rightarrow NC - \overset{(-)}{CH} - CH_2 - CH_2 - \overset{(-)}{CH} - CN$$

Enfin, la neutralisation du dianion dimère serait assurée par les protons provenant de l'électrolyse de l'eau :

$$NC - \overset{(-)}{CH} - (CH_2)_2 - \overset{(-)}{CH} - CN + 2H^+ \rightarrow NC - (CH_2)_4 - CN$$

I.3.3.2. La mise en œuvre industrielle

La figure XII.6 propose un schéma de principe d'une installation reposant sur le procédé Monsanto.

L'électrolyseur (Fig. XII.7) en forme de filtre-presse comprend une suite de compartiments en polypropylène avec, sur une face une anode en alliage plomb-argent, et sur l'autre une cathode en plomb. Les cellules comportent également des cadres en polypropylène, disposés entre les électrodes, et supportant une membrane en laine de verre imprégnée de polystyrène sulfoné. L'anolyte, constitué par une solution diluée d'acide sulfurique, circule

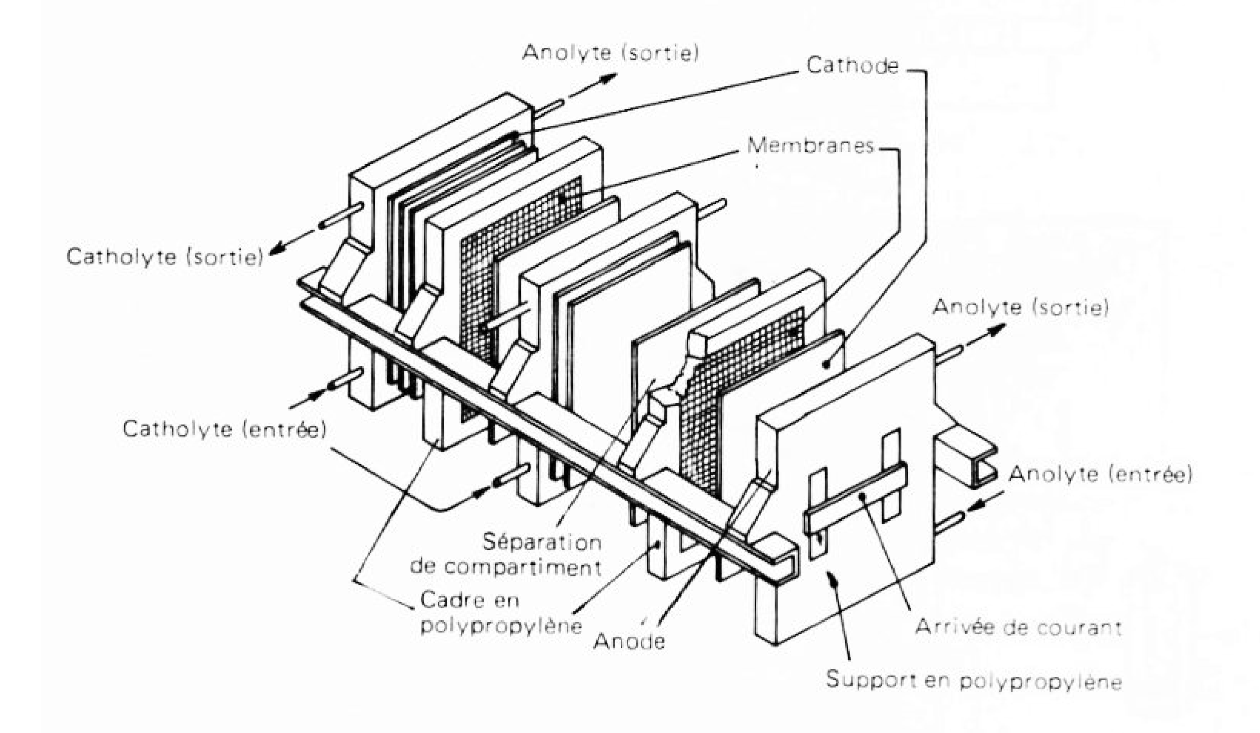


Fig. XII.7. Production d'adiponitrile par électrodimérisation de l'acrylonitrile. Procédé Monsanto : schéma de principe de la cellule électrolytique.

dans le compartiment anodique, à une pression légèrement supérieure à celle qui règne dans le compartiment cathodique, pour assurer une diffusion de l'eau au travers de la membrane, plutôt qu'un passage en sens inverse du catholyte. Ce dernier est composé d'un mélange d'acrylonitrile, d'adiponitrile, d'un sulfonate d'ammonium quaternaire aromatique et d'eau.

Les deux électrolytes sont refroidis par échange thermique indirect à l'extérieur de l'électrolyseur, dans lequel ils circulent rapidement, de façon à éviter une élévation de température supérieure à 3° C et limiter la concentration de l'adiponitrile à la surface des cathodes.

Les cellules, au nombre de 12 par batterie, ont une puissance de 3 020 kW chacune ; elles sont alimentées en courant de 440 V, sous 33 A/dm^2. Chacune peut produire 70 kg d'adiponitrile par heure.

L'oxygène formé est évacué au niveau du réservoir tampon d'anolyte. Une petite fraction du liquide circulant dans la partie cathodique est soutirée en continu ; elle est envoyée à la section de séparation et de purification des produits de l'électrolysat. Dans un premier extracteur, l'adiponitrile est isolé au moyen d'acrylonitrile concentré. La phase aqueuse recueillie à la base renferme essentiellement le sel d'ammonium quaternaire. Les quantités résiduelles contenues dans ce raffinat sont récupérées dans un second dispositif d'extraction au moyen d'une solution à 7,4 % poids d'acrylonitrile dans l'eau. L'extrait obtenu est fractionné tout d'abord pour récupérer le solvant et le purifier dans deux colonnes à distiller successives, puis pour produire l'adiponitrile aux spécifications dans un train de séparation opérant sous vide et constitué de trois distillations en série et d'un évaporateur.

Le rendement molaire de l'opération atteint près de 90 % par rapport à l'acrylonitrile.

Les variantes apportées par d'autres sociétés au procédé Monsanto d'origine ont porté essentiellement : sur la suppression de la membrane entre les compartiments anodique et cathodique de la cellule, sur la concentration de l'acrylonitrile dans l'électrolyte ainsi que sur l'emploi d'un sel conducteur particulier, le tosylate de tétraalkylammonium, dont le double but est d'augmenter la conductibilité électrique et de protéger la cathode. En effet, les groupements alkyl hydrophobes de ce sel ne permettent pas à l'eau d'atteindre cette électrode, où elle serait électrolysée avec formation d'hydrogène. Ainsi, l'hydrogénation parasite de l'acrylonitrile en propionitrile est évitée. Quant à la membrane, elle a été totalement supprimée dans les derniers développements technologiques proposés par **Asahi, B.A.S.F. et U.C.B.** Dans ce cas, on met en œuvre, pour la remplacer, une émulsion finement divisée provoquée par une circulation turbulente dans l'électrolyseur. La fraction aqueuse de l'émulsion renferme le sel conducteur et un peu d'acrylonitrile. La partie organique est un mélange d'acrylonitrile et d'adiponitrile. Le passage aisé de l'acrylonitrile de la phase organique émulsifiée à la couche aqueuse compense sa faible concentration dans celle-ci.

Parmi les diverses améliorations possibles, on a proposé aussi d'utiliser des électrodes différentes.

I.3.3.3. Les autres procédés de dimérisation de l'acrylonitrile

L'importante consommation d'électricité des procédés électrochimiques a encouragé la recherche de méthodes de dimérisation purement chimiques.

– Le procédé proposé par **U.C.B.**, ainsi que par **I.C.I. et Mitsui Toatsu**, consiste à utiliser comme agents réducteurs des amalgames alcalins dans un solvant comme le formamide :

$$2CH_2 = CH - CN + 2K(Hg)_n + H_2SO_4 \rightarrow NC - (CH_2)_4 - CN + nHg + K_2SO_4$$

Mais, l'amalgame étant obtenu par électrolyse des sels correspondants, l'unité de dimérisation nécessite, pour devenir économiquement rentable, d'être intégrée à une installation d'électrolyse (pour la production de chlore par exemple).

Par ailleurs, le sel alcalin coproduit (K_2SO_4 notamment) doit trouver une valorisation commerciale.

– Le procédé **Halcon** réalise la dimérisation chimique en deux étapes :

. Dans la première, l'acrylonitrile est dimérisé en méthylène glutaronitrile (dimère branché) :

$$2CH_2 = CH - CN \rightarrow NC - \underset{}{\overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C}} - CH_2 - CH_2 - CN$$

On opère en phase liquide, à 30° C, en présence de p-toluène sulfonate de zinc et de triéthylamine comme catalyseur.

. Dans une seconde étape, le dimère branché est isomérisé en présence de 0,5 % mole de cyanure de lithium. Cette opération consiste à procéder à une suite d'hydrocyanurations et de déshydrocyanurations :

$$NC - \overset{\overset{\displaystyle CH_2}{\|}}{C} - CH_2 - CH_2 - CN \xrightarrow{+ HCN} NC - \overset{\overset{\displaystyle CH_2 - CN}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CN$$

$$NC - \overset{\overset{\displaystyle CH_2 - CN}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - CN \xrightarrow{- HCN} NC - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CN$$

$$+ NC - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CN$$

On obtient les dicyano-1,4 butène-1 et -2 avec un rendement molaire de 83 %, pour une conversion par passe de 73 %. Les dicyanobutènes sont ensuite hydrogénés en adiponitrile, ou directement en hexaméthylène diamine sur nickel de Raney.

– Dans le procédé **I.C.I.**, la dimérisation par voie chimique fournit en une seule étape les dimères linéaires.

Le catalyseur est un phosphinite ou un phosphonite : $R_2 - P(OR)$ ou $R - P(OR)_2$, employé en présence d'un donneur de proton anhydre (on utilise le plus souvent un alcool), entre 30 et 100° C. Le rendement en dimères linéaires (dicyano-1,4 butène-1 et -2) dépasse 95 % mole. On les hydrogène ensuite comme précédemment.

I.4. L'HEXAMETHYLENE DIAMINE (F = 42° C, $E_{1,013}$ = 204° C)

On l'obtient par hydrogénation catalytique de l'adiponitrile ou passage par l'intermédiaire de l'hexanediol-1,6.

I.4.1. Les procédés d'hydrogénation de l'adiponitrile

L'ancienne technique, brevetée par **Du Pont** en 1942, nécessitait des pressions élevées. Ainsi, avec un catalyseur à base de **cobalt** et de **cuivre**, on opérait sous **60 à 65.10^6 Pa abs.** et entre **100 et 135° C.** Avec les catalyseurs au **fer**, la pression a pu être abaissée à **30.10^6 Pa abs.**, la température restant la même ou légèrement supérieure **(100 à 180° C)**. La sélectivité molaire en H.M.D.A. approchait dans ces conditions de 90 à 95 %.

Plus récemment, **Rhône-Poulenc** (Fig. XII.8) a mis au point un procédé à basse pression qui, grâce à l'emploi de catalyseurs au **nickel** en suspension dans une solution de soude, permet d'opérer à **3,0.10^6 Pa abs.** et à **75° C,** en phase liquide. La sélectivité molaire en H.M.D.A. peut alors atteindre 99 %. Le catalyseur perdant de son activité au cours du temps, il doit être fréquemment régénéré par lavage à l'eau et recyclé. Le réacteur est un récipient vertical dont l'agitation est assurée par le courant d'hydrogène. Il comporte la possibilité de sortir en tête l'H.M.D.A. entraînant du catalyseur, ce qui permet de maintenir une concentration élevée en phase active dans le milieu réactionnel. Les impuretés résultent principalement de la formation d'une diimine par hydrogénation partielle du dinitrile, selon la réaction suivante :

$$NC - (CH_2)_6 - CN + 2H_2 \rightarrow HN = CH - (CH_2)_6 - CH = NH$$

Cette diimine peut réagir avec l'amine formée et conduire, après élimination d'ammoniac, à une azométhine qui, hydrogénée, fournit une amine secondaire. Le premier stade de la purification de l'H.M.D.A. consiste donc à éliminer l'hexaméthylène diimine par distillation hétéroazéotropique en présence d'eau. Après condensation, il y a démixtion : la couche aqueuse est utilisée comme reflux, la fraction organique est évacuée ; le soutirage, pour sa part, est envoyé dans un train de fractionnement opérant sous vide ;

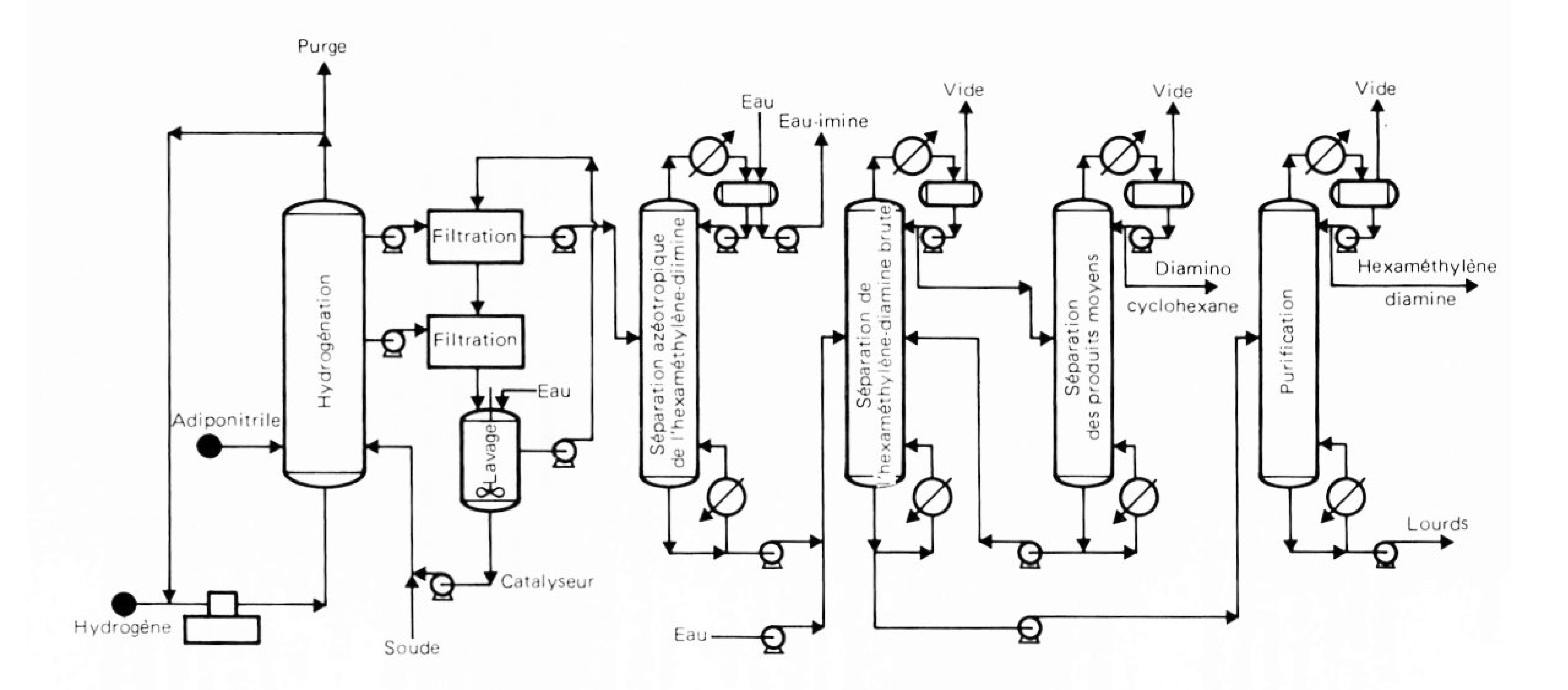


Fig. XII.8. Production d'hexaméthylène diamine par hydrogénation de l'adiponitrile. Procédé Rhône-Poulenc.

en tête d'une première colonne, on recueille l'H.M.D.A. brute, c'est-à-dire associée à du diamino-1,2 cyclohexane, de l'eau et différents produits de températures d'ébullition voisines. Le fond est constitué d'H.M.D.A. résiduel, de lourds, de goudrons et d'adiponitrile. Le distillat est envoyé dans une seconde colonne qui assure l'élimination du diamino cyclohexane, de l'eau et des produits moyens en tête, tandis que l'on récupère en fond l'H.M.D.A., alors recyclé à la première colonne.

Le soutirage initial est repris dans une dernière tour de distillation. L'H.M.D.A. aux spécifications commerciales passe en tête à 112° C, sous 5 kPa abs. ; comme elle fond à 41° C, on la stocke à 93° C avant de l'utiliser pour la fabrication du nylon 6-6.

I.4.2. Les procédés passant par l'intermédiaire de l'hexanediol-1,6

Celanese a utilisé aux Etats-Unis, dans une unité de 40 000 t/a, une voie de synthèse de l'hexaméthylène diamine partant, comme les précédentes, de cyclohexane, mais utilisant commer intermédiaire l'hexanediol-1,6 $OHCH_2-(CH_2)_4-CH_2OH$. Dans ce procédé, le cyclohexane est, dans une première étape, oxydé à **150° C** et sous **$3{,}3.10^6$ Pa abs.** en un mélange d'acide adipique et d'acide ω-hydroxycaproïque. Ces acides sont estérifiés par réaction avec une fraction de l'hexanediol préalablement produit.

Dans une seconde étape, les esters sont hydrogénolysés en hexanediol-1,6 qui est ensuite purifié. Une troisième étape consiste à aminer le diol à **200° C**, sous **23.10^6 Pa abs.**, au moyen d'ammoniac et en présence de **nickel** de Raney comme catalyseur. On obtient l'hexaméthylène diamine avec un rendement molaire voisin de 90 %, les principaux sous-produits étant l'hexaméthylène imine et l'amino-6 hexanol.

I.4.3. Données économiques

Le tableau XII.8 rassemble différents éléments économiques relatifs à la fabrication d'hexaméthylène diamine à partir d'acide adipique, de butadiène et d'acrylonitrile.

I.4.4. Usages et producteurs

Le tableau XII.9 donne les spécifications commerciales moyennes de l'hexaméthylène diamine. La quasi-totalité de l'hexaméthylène diamine consommée en Europe de l'Ouest (95 %) est utilisée dans la fabrication du nylon 6-6 ; le reste trouve des applications diverses, parmi lesquelles les plus importantes sont la fabrication de l'hexaméthylène diisocyanate employé dans la fabrication de certaines mousses de polyuréthannes et dans celle du nylon 6-6.

Tableau XII.8

Production d'hexaméthylène diamine. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 50 000 t/a

Nature du procédé	Action de l'ammoniac sur l'acide adipique	Hydro-cyanuration du butadiène	Electro-dimérisation de l'acrylonitrile
Technologie type	Monsanto	Du Pont	Monsanto
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	220	280	350
Consommations par tonne d'hexaméthylène diamine :			
Matières premières :			
Butadiène (t)	–	0,63	–
Acide adipique (t)	1,43	–	–
Acrylonitrile (t)	–	–	1,05
Produits chimiques :			
Hydrogène (kg)	70	70	70
Ammoniac (t)	0,58	–	–
Acide cyanhydrique (t)	–	0,60	–
Divers et catalyseurs (FF)	–	900	600
Utilités :			
Vapeur (t)	3,5	9	12
Electricité (kWh)	1 200	1 100	6 000
Combustible (10^6 kJ)	22	26	8
Eau de refroidissement (m^3)	300	760	700
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	6	8	8

Tableau XII.9

Spécifications commerciales moyennes de l'hexaméthylène diamine

Pureté (%) (anhydre) mini.	99,9
d_{25}^{25}	0,889–0,900
Couleur (Pt-Co) maxi.	10
Diamino-1,2 cyclohexane (ppm) maxi.	250

Les productions, capacités et consommations d'H.M.D.A. en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981 sont rassemblées dans le tableau XII.10, ainsi que les principales utilisations pour ces trois zones géographiques.

Tableau XII.10

Production et consommation d'hexaméthylène diamine en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Nylon 6-6 :			
Fibres	95	89	90
Résines		10	9
Divers	5	1	1
Total	100	100	100
Usages (% produits) :			
Butadiène	23	66	–
Acrylonitrile	19	17	(1)
Acide adipique	58	17	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	230	330	30
Capacité (10^3 t/a)	525	540	40
Consommation (10^3 t/a)	200	420	37

(1) Au Japon, il existe deux unités de production d'hexaméthylène diamine : Asahi Chemical à Nobeoka (30 000 t/a à partir d'acrylonitrile) et Toray Industries à Nagoya (2 000 t/a).

II. LA PRODUCTION DE NYLON 6. LE CAPROLACTAME

Le monomère du nylon 6 est le caprolactame (d_4^{77} = 1,02, F = 69,3° C, $E_{1,7\ kPa\ abs.}$ = 140° C), lactame de l'acide aminocaproïque :

$$(CH_2)_5 \begin{array}{l} \diagup HN \\ \quad | \\ \diagdown C = O \end{array}$$

La première production industrielle de caprolactame date de 1938, lorsque B.A.S.F. a mis en route la fabrication du perlon (nylon 6 de B.A.S.F.). Le produit de départ était alors le phénol ; depuis, d'autres procédés se sont développés, à partir de ce même intermédiaire, mais aussi de cyclohexane ou de toluène.

La figure XII.9 présente les différentes voies industrielles d'accès au caprolactame.

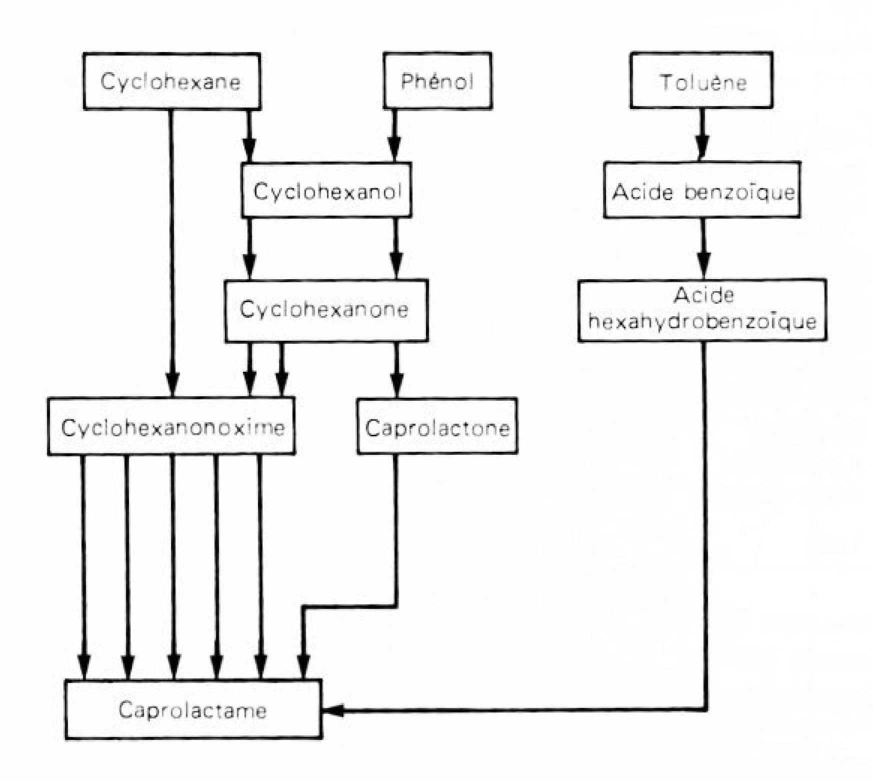


Fig. XII.9. Les différentes voies d'accès au caprolactame.

Bien que de nombreuses unités basées sur le phénol soient actuellement en fonctionnement, les nouvelles capacités installées partent du cyclohexane. En 1982, dans le monde, 70 % de la capacité de production du caprolactame employait le cyclohexane, 26 % le phénol et seulement 4 % le toluène.

II.1. LES PROCEDES D'OBTENTION DU CAPROLACTAME A PARTIR DE PHENOL ET DE CYCLOHEXANE

Tous les procédés sauf un (procédé N.P.C. de Toray) examiné plus loin passent par l'intermédiaire de la cyclohexanone, transformée ensuite en oxime, puis en lactame.

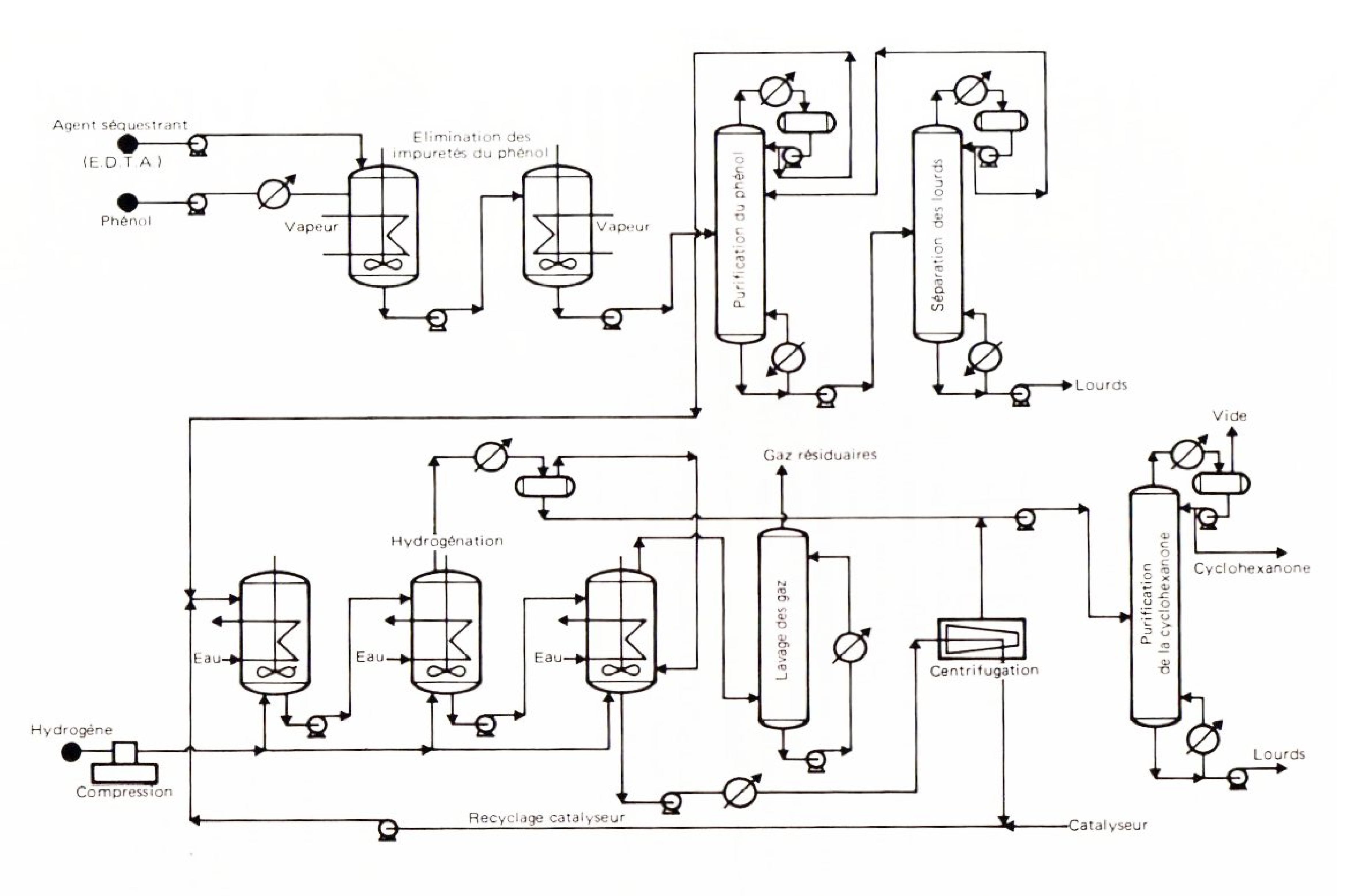


Fig. XII.10. Production de cyclohexanone à partir de phénol. Procédés Inventa-Allied.

II.1.1. L'obtention de la cyclohexanone

II.1.1.1. Les procédés partant du phénol

On opérait autrefois en deux étapes ; dans un premier temps, le phénol était hydrogéné en cyclohexanol sur un catalyseur au nickel, l'alcool formé étant ensuite déshydrogéné en cyclohexanone.

Le procédé actuellement utilisé par **Inventa et Allied Chemical** opère en une étape en **phase liquide** (Fig. XII.10).

Le phénol est d'abord mis en contact à 180° C, dans deux réacteurs en série et en présence de soude, avec un agent séquestrant (E.D.T.A.), pour en éliminer les impuretés métalliques nuisibles au catalyseur d'hydrogénation. Il passe ensuite dans une première colonne à distiller (15 plateaux), où une fraction correspondant à la qualité requise est recueillie en tête ; une part importante reste dans le soutirage. Ce dernier est envoyé dans une seconde colonne (20 plateaux) opérant sous vide ; le distillat est recyclé à la distillation initiale et le soutirage, qui renferme 30 ppm de phénol libre ou combiné, est éliminé.

Le phénol purifié est hydrogéné à **175° C,** dans une série de trois réacteurs opérant sous **$1{,}3.10^6$ Pa abs.** Le catalyseur, mis en œuvre à raison de 0,5 % poids de la charge, est du **palladium** à 5 % poids déposé sur charbon. On utilise de l'hydrogène à 95 % volume, en excès de 20 % par rapport à la stœchiométrie. L'évacuation des calories dégagées par la transformation est assurée par une circulation interne d'eau de refroidissement, de manière à limiter à 200° C la température à la sortie du dernier réacteur.

L'effluent hydrogéné est refroidi à 90° C et centrifugé pour en récupérer le catalyseur, qui est alors recyclé.

La sélectivité molaire est de 97 % en cyclohexanone et 2,5 % en cyclohexanol. La cyclohexanone est ensuite purifiée par distillation (35 plateaux).

II.1.1.2. Les procédés employant le cyclohexane

Dans ce cas, on opère en deux temps. Le cyclohexane est d'abord oxydé en mélange cyclohexanol-cyclohexanone (voir chapitre IX, paragraphe I.6.1 et chapitre XII, paragraphe I.2.2), qui est ensuite déshydrogéné (Fig. XII.11). Ce mélange Ol/One est préalablement fractionné dans une série de trois colonnes à distiller opérant sous vide, les deux premières (20 plateaux chacune) assurant la séparation des légers et des lourds. On recueille la cyclohexanone en tête de la dernière (40 plateaux) ; le soutirage, constitué essentiellement de cyclohexanol, est vaporisé et surchauffé avant de pénétrer dans le réacteur de déshydrogénation. La réaction, endothermique, a lieu vers **400° C,**

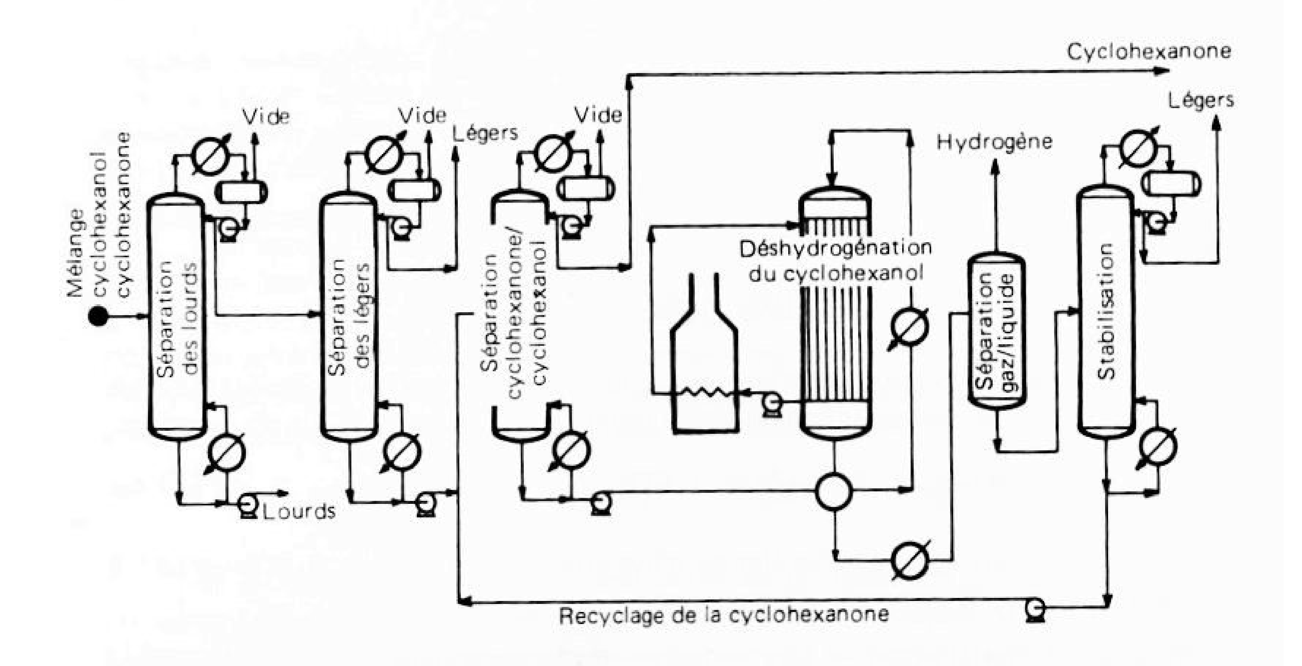


Fig. XII.11. Production de cyclohexanone à partir de cyclohexane.
Déshydrogénation du mélange cyclohexanol-cyclohexanone.

en présence d'un catalyseur au **zinc** et à la **pression atmosphérique**, le chauffage étant assuré par une circulation de sel fondu. Il se forme 84 % de cyclohexanone et 1 % de légers. Le cyclohexanol non transformé et la cyclohexanone produite sont recyclés à la colonne de fractionnement du mélange Ol/One après séparation de l'hydrogène produit et élimination des légers.

II.1.2. La préparation de l'hydroxylamine

La production de l'oxime de la cyclohexanone implique la fabrication préalable de l'hydroxylamine.

II.1.2.1. Les procédés classiques

Dans les procédés classiques **(Stamicarbon et Inventa)**, on prépare le sulfate d'hydroxylamine selon la technique développée par Raschig.

– La première réaction est la combustion catalytique de l'ammoniac dans l'air à **850° C**, en présence de mousse de **platine** agissant comme catalyseur : la chaleur produite par la réaction est récupérée dans une chaudière assurant l'obtention de vapeur ; il se forme des oxydes d'azote, selon le schéma réactionnel suivant :

$2\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 3\,H_2O + NO + NO_2$ $\Delta H^o_{298} = -510$ kJ/mol

$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ $\Delta H^o_{298} = -35$ kJ/mol

— On prépare par ailleurs une solution de carbonate d'ammonium par action de CO_2 sur l'ammoniac :

$$CO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2\,CO_3$$

— La réaction du carbonate d'ammonium sur l'oxyde nitreux, en contrôlant la température pour éviter la décomposition du nitrite formé, conduit alors au nitrite d'ammonium :

$(NH_4)_2\,CO_3 + N_2O_3 \rightarrow 2\,NH_4\,NO_2 + CO_2$ $\Delta H^o_{298} = -75$ kJ/mol

— On prépare ensuite le disulfonate d'hydroxylamine par action du SO_2 sur un mélange de nitrite et de carbonate d'ammonium :

$2\,NH_4NO_2 + (NH_4)_2\,CO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,HON\,(SO_4NH_4)_2 + CO_2$

$\Delta H^o_{298} = 736$ kJ/mol

— Enfin, l'hydrolyse à 95° C du disulfonate d'hydroxylamine conduit au sulfate d'hydroxylamine avec coproduction de sulfate d'ammonium à raison de 805 kg/t de sulfate d'hydroxylamine :

$HON\,(SO_3NH_4)_2 + 2\,H_2O \rightarrow NH_2OH, H_2SO_4 + (NH_4)_2\,SO_4$

$\Delta H^o_{298} = -54$ kJ/mol

La coproduction d'une telle quantité de sulfate d'ammonium, dont la valorisation économique est souvent problématique, a conduit à rechercher de nouveaux procédés de synthèse de l'hydroxylamine.

II.1.2.2. Les nouveaux développements industriels

— Dans le **procédé B.A.S.F.**, on produit l'oxyde nitrique par oxydation de l'ammoniac à l'oxygène en présence de vapeur d'eau. L'oxyde nitrique ainsi obtenu est ensuite réduit par l'hydrogène, en présence d'acide sulfurique, sur un catalyseur au **palladium** :

$$2\,NO + 3\,H_2 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_2OH)_2,\ H_2SO_4$$

— La technologie proposée par **Inventa** est, dans son principe, similaire à celle de B.A.S.F., mais elle en diffère en pratique par la nature des matériaux utilisés dans l'unité (matière plastique au lieu d'acier inoxydable) et par le choix du catalyseur (**platine** au lieu de palladium).

Ces deux procédés, qui ne coproduisent plus de sulfate d'ammonium, présentent cependant l'inconvénient de nécessiter une étape coûteuse de récupération du catalyseur. D'autre part, ils ne suppriment pas totalement la coproduction de sulfate d'ammonium au niveau de l'obtention du caprolactame, comme on le verra plus loin.

– Le procédé **H.P.O.** (hydroxylamine phosphate oxime), développé par **D.S.M.** et licencié par **Stamicarbon**, supprime totalement la production de sulfate d'ammonium, à la fois lors de la production de l'hydroxylamine elle-même et à l'étape de fabrication de l'oxime. Il consiste à hydrogéner catalytiquement des ions nitrate résultant de l'oxydation de l'ammoniac en ions hydroxylamine dans une solution tamponnée par des phosphates. La réaction de réduction des nitrates est la suivante :

$$NO_3^- + 2H^+ + 3H_2 \rightarrow NH_3OH^+ + 2H_2O$$

Elle est exothermique. Le catalyseur utilisé est du palladium déposé sur charbon. On opère entre 20 et 60° C, avec une pression partielle d'hydrogène de $1{,}0.10^6$ Pa abs. La sélectivité molaire en hydroxylamine par rapport à l'ammoniac est de 58 %, les principales réactions secondaires étant les suivantes :

$$NO_3^- + 2H^+ + 4H_2 \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

$$2NO_3^- + 2H^+ + 5H_2 \rightarrow N_2 + 6H_2O$$

$$2NO_3^- + 2H^+ + 4H_2 \rightarrow N_2O + 5H_2O$$

II.1.3. L'oximation de la cyclohexanone

La figure XII.12 présente un schéma industriel classique de procédé de fabrication du caprolactame brut à partir de cyclohexanone.

L'oximation, dont la réaction s'écrit :

$$\text{cyclohexanone (C=O)} + H_2NOH,\ H_2SO_4 \rightleftharpoons \text{cyclohexanone oxime (C=N–OH)} + H_2O + H_2SO_4$$

$$\Delta H^o_{298} = 42 \text{ kJ/mol}$$

peut être réalisée dans plusieurs (4) réacteurs agités en série ou dans une colonne à plusieurs niveaux d'injection.

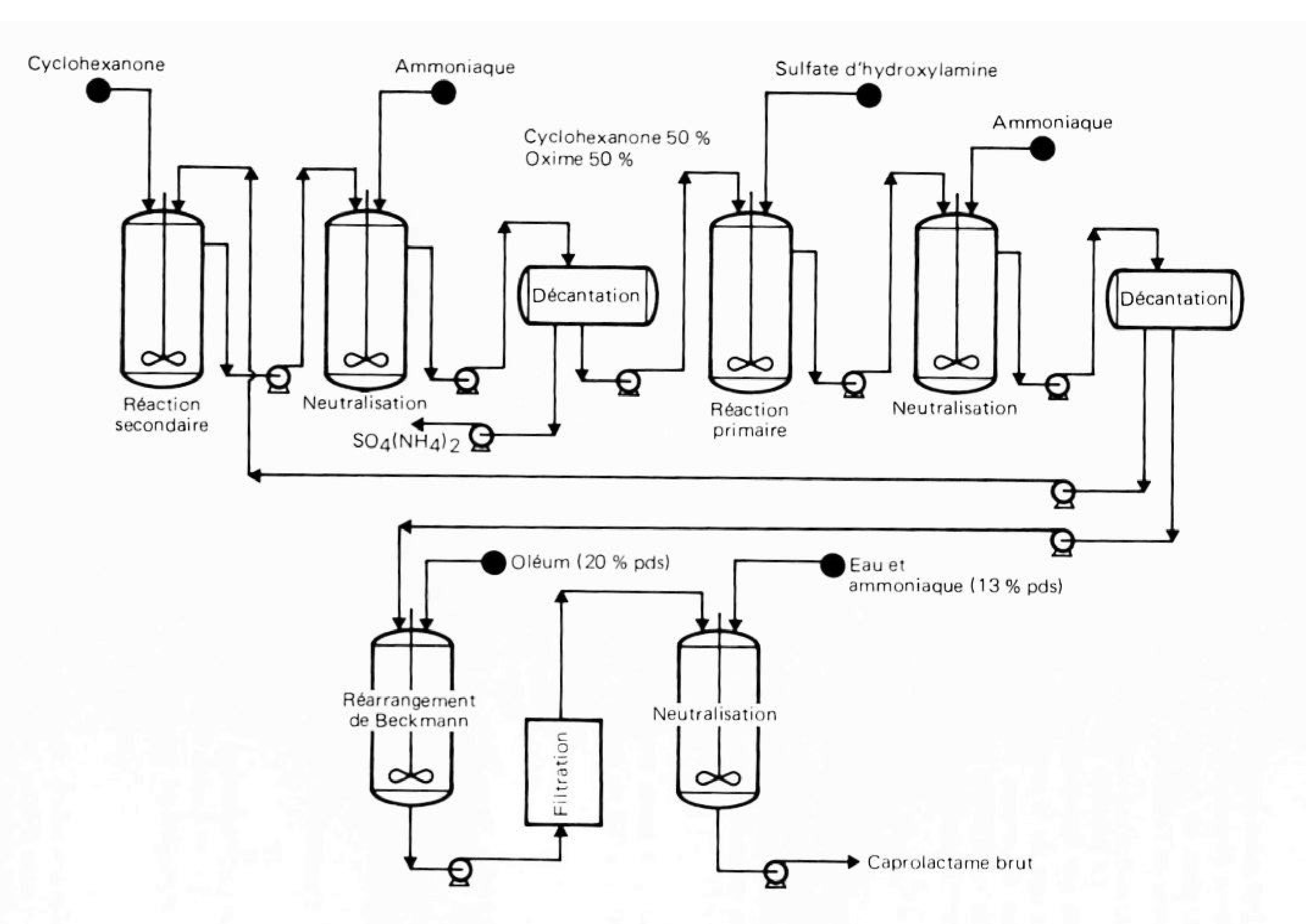


Fig. XII.12. Production de caprolactame à partir de cyclohexanone. Procédé classique.

Dans le cas où l'on utilise la première possibilité, le sulfate d'hydroxylamine réagit avec un mélange pondéral 50/50, par exemple, de cyclohexanone et d'oxime dans le réacteur primaire.

Ensuite, on neutralise l'acide sulfurique par l'ammoniaque. L'oxime liquide surmonte alors la solution de sulfate d'ammonium et de sulfate d'hydroxylamine.

Dans le réacteur secondaire, cette solution réagit avec la charge fraîche de cyclohexanone. On procède alors à une nouvelle neutralisation par l'ammoniaque, ce qui permet d'obtenir l'effluent initial (50/50) de cyclohexanone et d'oxime chargé au réacteur primaire.

Dans le cas du procédé **D.S.M./H.P.O.**, le mélange tampon renfermant le phosphate de l'oxime réagit avec la cyclohexanone, en présence de toluène, qui extrait l'oxime au fur et à mesure de sa formation. L'oxime est récupérée de sa solution dans le toluène par distillation et le mélange tampon est recyclé à la fabrication d'hydroxylamine.

II.1.4. La transposition de Beckmann (Fig. XII.13)

La transposition de l'oxime en caprolactame est effectuée par l'oléum, qui est ensuite neutralisé par de l'ammoniac avec production de sulfate d'ammonium, selon le schéma suivant :

N – OH
||
(cyclohexane) $+ H_2SO_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow$ (O=C–NH, $(CH_2)_5$, cycle) $+ (NH_4)_2SO_4$

La chaleur de la réaction ($\Delta H^{o}_{298} = -\ 184$ kJ/mol) est éliminée par circulation externe du milieu réactionnel au travers d'un échangeur, la température étant ainsi maintenue entre **75 et 80° C.** Le mélange de caprolactame et d'acide sulfurique obtenu est tout d'abord neutralisé par une solution d'ammoniaque à 13 % poids. Le recyclage d'une importante fraction de la solution de sulfate d'ammonium évite une trop forte élévation de température, qui conduirait à la décomposition du lactame. Après refroidissement, ce mélange est décanté. La phase contenant le produit brut est centrifugée, puis jointe à une fraction de recyclage provenant de la purification ultérieure, avant d'être débarrassée des légers par entraînement à la vapeur. Le lactame ainsi prépurifié et la phase aqueuse, constituée pour l'essentiel de sulfate d'ammonium, sont mis en contact avec un solvant dans une série d'extracteurs opérant à contre-courant entre la solution riche en caprolactame d'une part et la solution riche en $(NH_4)_2SO_4$ d'autre part. En fond du premier extracteur,

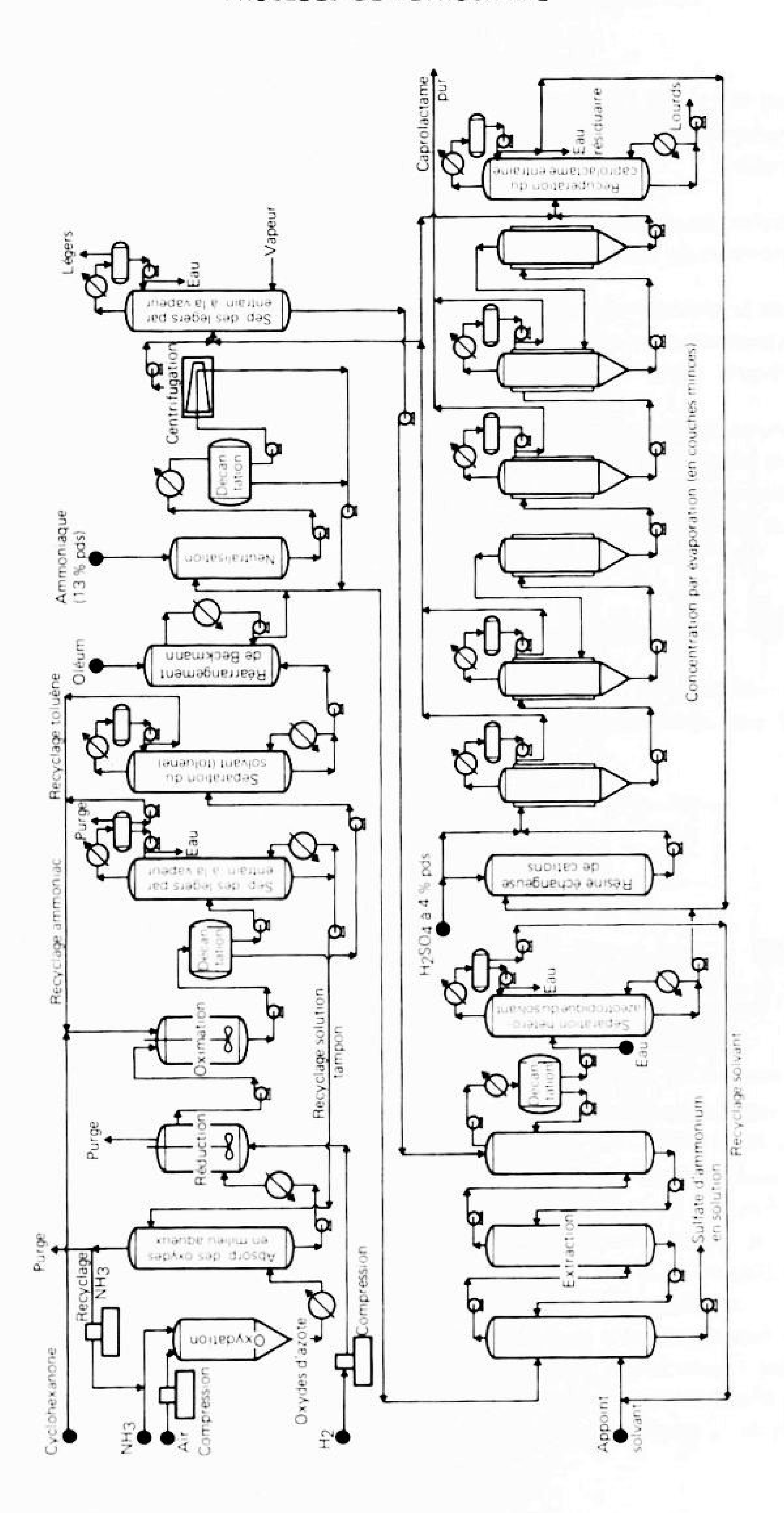


Fig. XII.13. **Production de caprolactame à partir de cyclohexanone. Schéma général de principe.**

on recueille le sulfate d'ammonium, qui est alors purifié par échange d'ions, puis cristallisé, centrifugé et séché. En tête du dernier évaporateur, sort le lactame qui est décanté. La couche inférieure est recyclée à l'extraction et la fraction supérieure distillée après addition d'eau, afin de faciliter la récupération du solvant par formation d'un hétéroazéotrope. On sépare l'eau du solvant, qui est recyclé, par condensation et décantation ; le caprolactame soutiré est envoyé à la section de purification. Celle-ci comporte le passage sur une colonne de résine échangeuse de cations, régénérée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 4 % poids, et la concentration de l'effluent obtenu dans une série d'évaporateurs en couche mince. Le stockage s'effectue à l'état fondu.

II.1.5. La coproduction de sulfate d'ammonium

– Dans les procédés classiques, les opérations de préparation de l'hydroxylamine, d'oximation et de transposition de Beckmann produisent au total jusqu'à 4,4 tonnes de sulfate d'ammonium par tonne de caprolactame. Le rendement molaire en lactame est alors de 70 % de la théorie par rapport au cyclohexane et de 91 % par rapport au phénol.

– Avec la technologie **B.A.S.F.**, la production de sulfate d'ammonium n'est que de 2,6 tonnes par tonne de caprolactame et le rendement molaire par rapport au cyclohexane de 70 % de la théorie.

– L'emploi du procédé **H.P.O.** réduit la production de sulfate d'ammonium à 1,8 tonne par tonne de caprolactame et le rendement molaire est de 61 % par rapport au cyclohexane et de 93 % par rapport au phénol.

– **Stamicarbon** a tenté de supprimer totalement la coproduction de sulfate d'ammonium dans une variante du procédé H.P.O. qui consiste, lors de la neutralisation de l'effluent de la transposition de Beckmann, à former du sulfate acide d'ammonium au lieu de sulfate neutre (procédé bisulfate). Le sulfate est alors pyrolysé et fournit du SO_2, de l'azote et de l'eau. Le SO_2 est utilisé pour régénérer l'acide sulfurique. Ce procédé ne semble pas être économique en raison des dépenses d'énergie qu'il implique et des pertes d'ammoniac. Il n'a pas eu jusqu'à présent de développement industriel.

– Récemment, **Allied Chemical** a proposé une technique simplifiée, fournissant en une seule étape le caprolactame au départ de cyclohexanone, d'ammoniac et d'oxygène, en phase vapeur, sur catalyseur à base de silice ou d'alumine.

Cependant, l'inconvénient de ce procédé réside dans le fait que la moitié seulement de l'oxime est transformée in-situ en caprolactame. On est donc obligé, malgré tout, d'avoir recours à la transposition de Beckmann. Pour une conversion de 50 % de la cyclohexanone, la sélectivité molaire en oxime et caprolactame atteint 68 %. Bien que cette voie réduise considérablement la production de sulfate d'ammonium, les rendements sont encore trop faibles pour qu'elle apparaisse économique par rapport aux solutions précédentes.

— **Bayer** a récemment décrit une variante dans laquelle la transposition de Beckmann se ferait par passage des vapeurs d'oxime de la cyclohexanone sur un lit fluide de catalyseur. Ce dernier serait de l'acide borique déposé sur du charbon. Le rendement molaire de la transposition serait de 98 %. En combinant la technique D.S.M. de fabrication de l'hydroxylamine et ce procédé catalytique de transposition de l'oxime, on supprimerait totalement la coproduction de sulfate d'ammonium.

Aucun développement industriel n'a cependant encore été annoncé depuis la parution des premiers brevets en 1978.

II.1.6. La synthèse directe de l'oxime par photonitrosation du cyclohexane

Le procédé **Toray** de photonitrosation du cyclohexane (procédé P.N.C.) réalise par voie photochimique la transformation directe du cyclohexane en chlorhydrate de l'oxime en présence de chlorure de nitrosyle (NOCl), selon la réaction globale suivante :

$$C_6H_{12} + NOCl + HCl \xrightarrow{h\nu} C_6H_{10}{=}N-OH,\ 2\,HCl$$

La figure XII.14 présente un schéma de principe de cette technique.

— La fabrication du chlorure de nitrosyle à partir d'ammoniac et d'acide chlorhydrique est réalisée de la manière suivante :

L'ammoniac est oxydé catalytiquement par l'air à haute température et fournit l'oxyde nitreux N_2O_3 :

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 \rightarrow 3\,H_2O + NO + NO_2$$

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3$$

Par action de l'acide sulfurique à pression atmosphérique, on obtient une solution de sulfate acide de nitrosyle dans l'acide sulfurique :

$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 \rightarrow 2\,HNOSO_4 + H_2O$$

Enfin, à 75° C, l'acide chlorhydrique déplace l'acide sulfurique et fournit le chlorure de nitrosyle :

$$HNOSO_4 + HCl \rightarrow NOCl + H_2SO_4$$

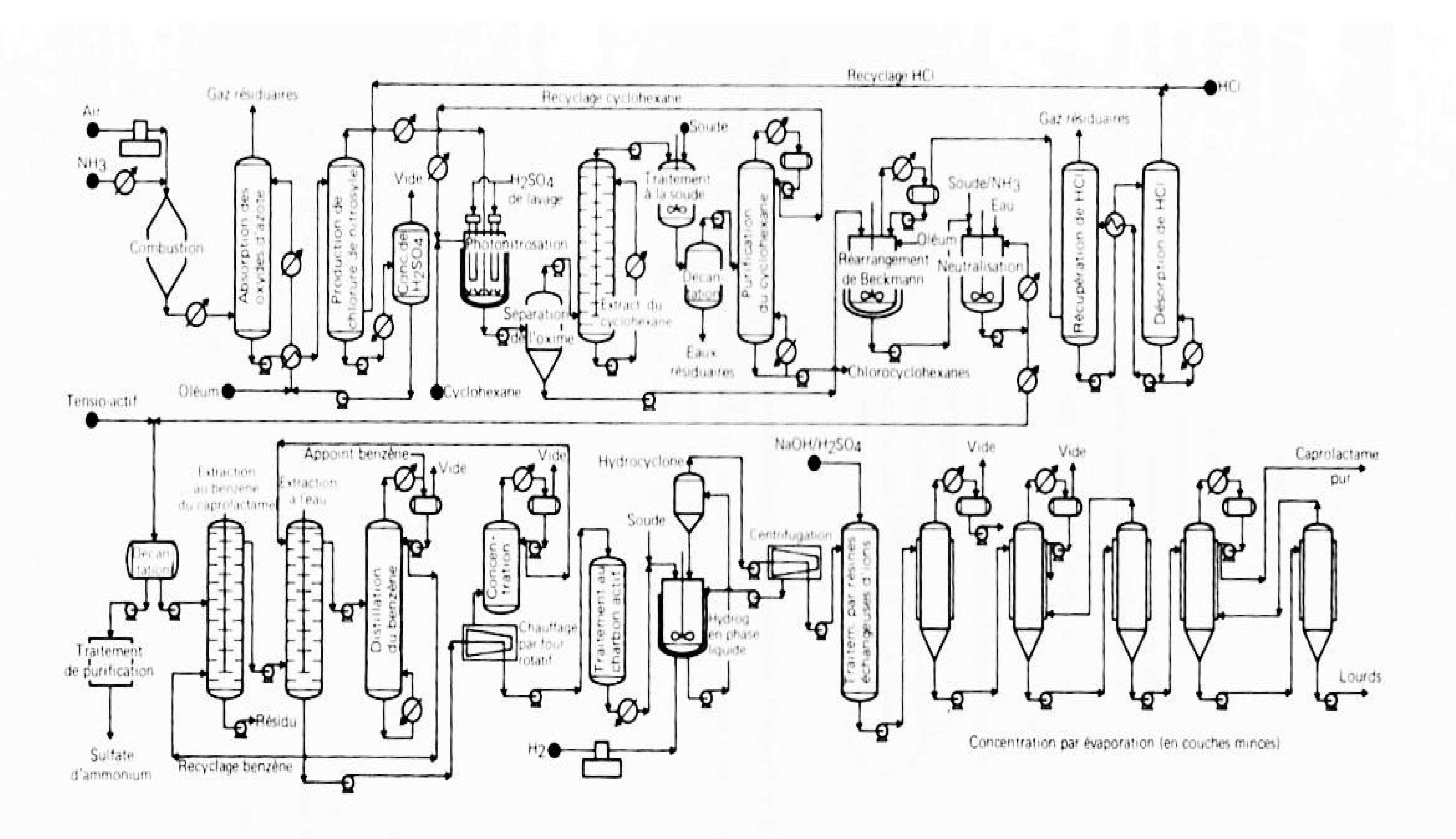


Fig. XII.14. Production de caprolactame par photonitrosation du cyclohexane. Procédé P.N.C. de Toray.

Le sulfate acide de nitrosyle non transformé est recyclé. Le mélange gazeux NOCl + HCl est introduit dans le cyclohexane liquide.

— La photonitrosation est effectuée pour sa part dans un réacteur comportant des lampes à vapeur de mercure, destinées à fournir l'énergie lumineuse nécessaire à l'activation de la réaction.

Le chlorhydrate de l'oxime de la cyclohexanone, très peu soluble dans le cyclohexane, se sépare sous forme d'une couche huileuse. Il apparaît en même temps de petites quantités de chlorocyclohexane que l'on peut valoriser après l'avoir isolé du cyclohexane non converti.

— Après séparation, le chlorhydrate de l'oxime est soumis à la transposition de Beckmann en présence d'oléum :

N – OH, 2 HCl

$$C_6H_{10}{=}N{-}OH,\ 2\,HCl \xrightarrow{+\ H_2SO_4} (CH_2)_5\langle^{CO}_{NH}\rangle + 2\,HCl$$

$$\Delta H^o_{298} = -\ 106 \text{ kJ/mol}$$

La chaleur de réaction étant moins importante que dans le cas du réarrangement de l'oxime pure ($\Delta H^o_{298} = -\ 187$ kJ/mol), le contrôle de la température est rendu plus aisé. Le rendement en lactame par rapport à l'oxime est supérieur à 90 % en poids.

L'acide chlorhydrique gazeux qui se dégage est absorbé dans de l'acide chlorhydrique dilué ; le tout est recyclé à la fabrication du chlorure de nitrosyle.

La solution de lactame dans l'acide sulfurique est neutralisée à l'ammoniaque. Il se forme deux phases : la couche supérieure est le caprolactame brut que l'on purifie, [1] la couche inférieure est une solution aqueuse de sulfate d'ammonium.

Le rendement molaire en caprolactame est de 81 % de la théorie par rapport au cyclohexane. La coproduction de sulfate d'ammonium est de 1,7 kg/kg de produit.

— La réaction de photonitrosation a un rendement quantique très faible (~ 0,7) ; néanmoins, lorsqu'on utilise des lampes de 60 kW dopées à l'iodure de thallium pour produire une émission intense à 535 nm (nanomètres), en réduisant l'intensité des autres bandes du mercure, on peut produire 24 kg/h d'oxime par lampe, soit environ 180 t/a. Le seul développement industriel de ce procédé est celui de Toray à Nagoya. La consommation importante d'électricité le limite à des régions où ce type d'énergie est bon marché.

(1) Afin de répondre aux spécifications commerciales (indice de permanganate et teneur en bases volatiles en particulier), le caprolactame brut doit subir une purification assez complexe ; cette opération comporte notamment les divers traitements suivants : extractions par le benzène et l'eau, passages sur charbon actif et résines échangeuses d'ions, hydrogénation sélective en présence de soude, etc.

II.2. LE PROCEDE SNIA VISCOSA D'OBTENTION DU CAPROLACTAME A PARTIR DE TOLUENE

Cette voie met en œuvre les trois étapes suivantes, à partir de toluène (Fig. XII.15).

II.2.1. L'oxydation du toluène en acide benzoïque

$$CH_3 \quad + \; 3/2\,O_2 \longrightarrow \quad COOH \quad + \; H_2O$$

Cette transformation est identique à celle qui intervient dans la fabrication du phénol par la technique **Dow** (voir chapitre X, paragraphe I.5). On oxyde le toluène à l'air en présence d'un sel de **cobalt** soluble, à une température de **160–170° C**, sous **0,8 à 1,0.10^6 Pa abs.** On limite la conversion par passe entre 20 et 40 %. La sélectivité en acide benzoïque est alors de 93 % mole environ.

II.2.2. L'hydrogénation de l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque (ou cyclohexane carboxylique)

$$COOH \quad + \; 3\,H_2 \longrightarrow \quad COOH$$

On opère vers **170° C**, sous **1,0 à 1,5.10^6 Pa abs.**, en présence d'un catalyseur au **palladium**, dans une série de réacteurs agités. L'hydrogène non transformé est recyclé après lavage à la soude et à l'eau. Le système catalytique en suspension dans l'effluent est récupéré par centrifugation puis évaporation de l'acide hexahydrobenzoïque avant régénération et recyclage.

II.2.3. La transformation de l'acide hexahydrobenzoïque en caprolactame

$$COOH \quad + \; HNOSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow \; (CH_2)_5 \langle CO{-}NH \rangle \; + \; H_2SO_4 + CO_2$$

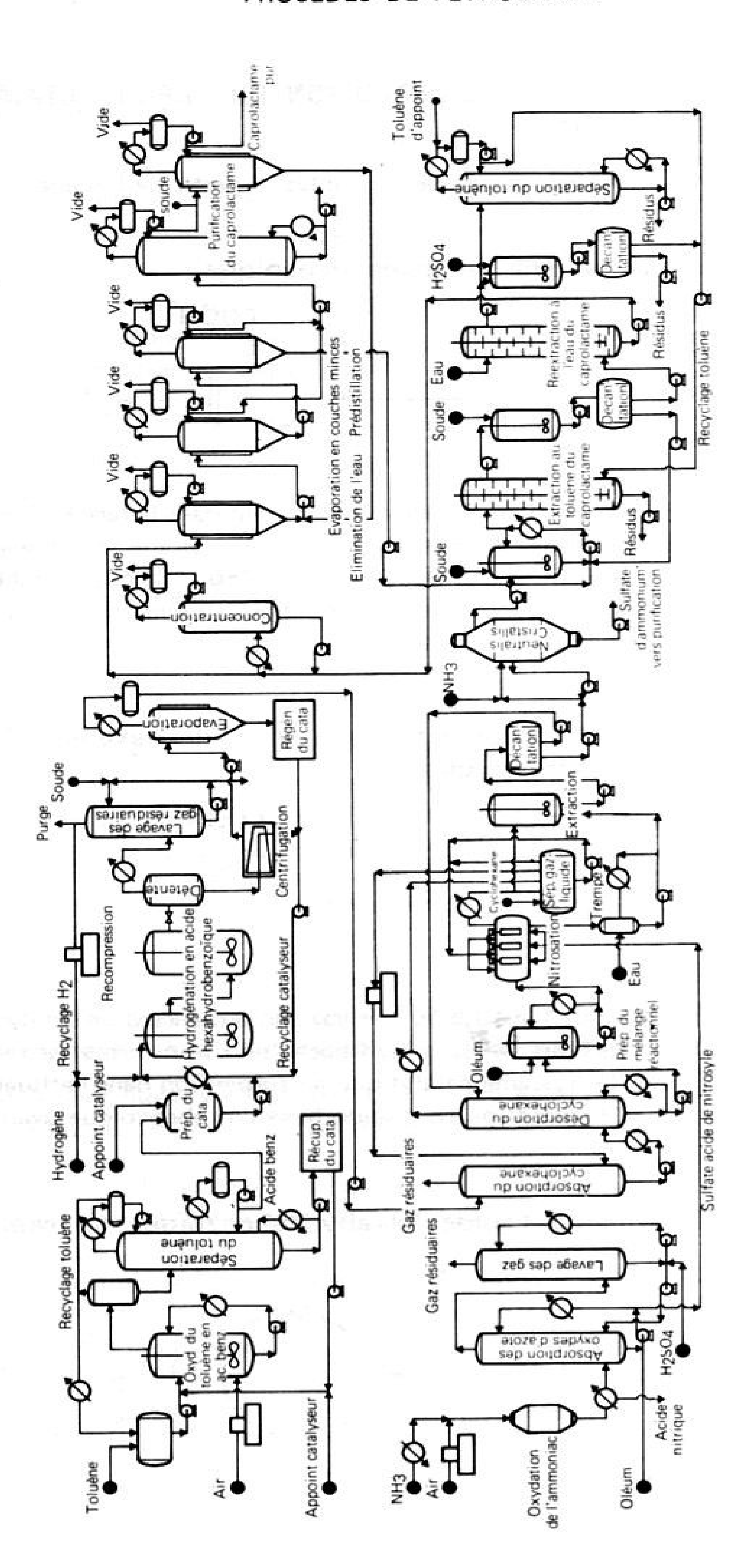


Fig. XII.15. Production de caprolactame à partir de toluène. Procédé Snia-Viscosa.

La transformation en caprolactame est effectuée à la pression atmosphérique, en présence d'un solvant (cyclohexane) dans un réacteur multi-étagé. On y introduit l'acide hexahydrobenzoïque et l'oléum, préalablement mélangés à 35° C. Le sulfate acide de nitrosyle (préparé par absorption de $NO-NO_2$, dans l'oléum) est injecté à chaque étage en quantités déterminées ; la conversion par passe de l'acide hexahydrobenzoïque est limitée à 50 %. On maintient la température à 80° C par évaporation du cyclohexane. L'effluent du réacteur est ensuite dilué à l'eau à basse température. Le cyclohexane évaporé sert, après recondensation, à extraire l'acide hexahydrobenzoïque non transformé et permet son recyclage, le caprolactame formé passant en solution aqueuse. Cette phase est neutralisée à l'ammoniac. Le sulfate d'ammonium, formé à raison de 4,2 tonnes par tonne de produit, est récupéré par centrifugation. Le lactame est extrait au toluène, réextrait à l'eau et déshydraté. Le rendement final de l'opération atteint 72 % poids par rapport au toluène.

II.2.4. Les améliorations technologiques

Il existe actuellement dans le monde trois unités fonctionnant selon ce procédé, deux en Italie à Torviscosa, la troisième en U.R.S.S.

Snia-Viscosa a proposé deux modifications successives de son procédé :

– Dans la première, la solution acide de caprolactame n'est pas neutralisée à l'ammoniac et le caprolactame en est extrait à l'aide d'un solvant constitué par un alkyl phénol. On évite ainsi la coproduction de sulfate d'ammonium. La solution aqueuse restante est décomposée thermiquement pour produire du SO_2, qui est recyclé.

– Dans la seconde, l'acide hexahydrobenzoïque, au lieu d'être lactamisé en une seule étape par l'oléum et le sulfate acide de nitrosyle, est d'abord craqué thermiquement à 600° C en pentaméthylène cétène et ce dernier est traité par le mélange sulfate acide de nitrosyle-oléum. La neutralisation ultérieure du sulfate de caprolactame forme ne conduit alors qu'à 2 tonnes de sulfate d'ammonium par tonne de lactame. Aucune de ces deux améliorations du procédé ne semble avoir été mise en développement industriel.

II.3. LES AUTRES PROCEDES INDUSTRIELS D'OBTENTION DU CAPROLACTAME

Parmi les nombreuses autres technologies permettant de fabriquer le caprolactame, on peut citer les réalisations suivantes :

– Le procédé **Du Pont,** dans lequel l'oxime de la cyclohexanone est obtenue par nitration du cyclohexane suivie de l'hydrogénation catalytique du nitrocyclohexane obtenu. Une installation de ce type, démarrée par Du Pont en 1963, a été arrêtée en 1967.

– Le procédé de **Union Carbide** partant du cyclohexane, qui est converti tout d'abord en cyclohexanone, laquelle est à son tour oxydée en caprolactone ; cette dernière est alors transformée en caprolactame par action de l'ammoniac, à 400° C, sous

17.10^6 Pa abs. L'oxydation de la cyclohexanone est réalisée vers 50° C, à pression normale, au moyen d'acide peracétique, en présence d'acétaldéhyde qui se trouve oxydé en acide acétique. L'unité implantée par Union Carbide a été arrêtée peu après sa construction. Des variantes ont été proposées par **Degussa, Toa Gosei et Ugine Kuhlmann** sans succès industriel.

– Le procédé **Techni-Chem** comportant quatre étapes au départ de la cyclohexanone :

. Formation de l'acétate de cyclohexenyle par action du cétène sur la cyclohexanone et nitration en nitro-2 cyclohexanone, avec production d'acide acétique recyclé à la formation de cétène.
. Hydrolyse de la nitro-2 cyclohexanone en acide nitro-6 caproïque.
. Réduction de l'acide nitro-6 caproïque en acide amino-6 caproïque.
. Obtention du lactame par cyclisation thermique de l'aminoacide.

– Le procédé **B.P.** qui, par oxydation de la cyclohexanone par l'eau oxygénée, forme intermédiairement un peroxyde qui réagit avec l'ammoniac en donnant la peroxy-1,1' dicyclohexylamine ; celle-ci, en se décomposant, fournit le caprolactame et la cyclohexanone, qui est recyclée.

– Le procédé **Kanebo** consistant à transposer catalytiquement, à 150° C, en présence d'un catalyseur de silice-alumine, l'o-acétylcyclohexanone oxime en N-acétylcaprolactame et caprolactame. Dans une seconde étape, l'acétylcaprolactame réagit avec l'oxime de la cyclohexanone qu'il transforme en dérivé o-acétylé en libérant le lactame. On réalise aussi la transposition sans former de coproduit.

– Le procédé **Teijin** visant à oxyder le cyclohexane en un mélange d'acides adipique et hydroxy-6 caproïque, puis à hydrogéner l'acide adipique en acide hydroxy-6 caproïque. On cyclise ensuite l'acide hydroxycaproïque en lactone, que l'on transforme en caprolactame.

Ces quatre procédés n'ont pas encore été commercialisés.

II.4. DONNEES ECONOMIQUES

Les principales informations économiques disponibles sur les procédés d'obtention du caprolactame sont rassemblées dans le tableau comparatif XII.11.

II.5. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XII.12 fait état des spécifications commerciales moyennes du caprolactame.

Son débouché essentiel est la fabrication du nylon 6, utilisé en grande partie sous forme de fibres et pour une plus faible part à l'obtention de matières plastiques et de films. Le tableau XII.13 donne la répartition des usages du caprolactame en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques en 1981.

Tableau XII.11

Production de caprolactame. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 80 000 t/a

Nature du procédé	Conventionnel Cyclohexane en 1 étape	Conventionnel sulfate d'hydroxylamine selon voie Raschig	Passage par le phosphate d'hydroxylamine	Production de NO par oxydation de NH_3 puis réduction	Photonitrosation	Passage par l'acide hexahydrobenzoïque
Technologie type	Allied/Inventa	D.S.M./Inventa	D.S.M. (HPO)	B.A.S.F.	Toyo Rayon	Snia Viscosa
Matière première	Phénol	Cyclohexane	Cyclohexane	Cyclohexane	Cyclohexane	Toluène
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	560	630	650	710	690	700
Consommation par tonne de caprolactame :						
Matières premières :						
Toluène (t)	–	–	–	–	–	1,03
Cyclohexane (t)	–	1,08	1,02	1,06	0,92	–
Phénol (t)	0,92	–	–	–	–	–
Produits chimiques :						
Hydrogène (kg)	50	1	95	45	–	70
Oxygène (t)	–	–	–	0,55	–	–
Soufre (t)	0,68	–	–	–	–	–
Ammoniac (t)	1,47	1,60	0,80	0,95	0,67	1,35
Oléum et acide sulfurique (t)	1,36	1,35	1,35	2,10	1,35	3,45
Soude (t)	–	0,20	0,20	0,20	0,05	0,15
Acide chlorhydrique (kg)	–	–	–	–	45	–
Divers et catalyseurs (FF)	270	150	120	220	800	210
Sous-produits :						
Hydrogène (kg)	–	15	10	10	–	–
Sulfate d'ammonium (t)	4,4	4,5	1,8	2,6	1,8	4,2
Acide nitrique dilué (kg) (100 %)	50	20	–	40	–	15
Utilités :						
Vapeur (t)	9	20	13	15	15	10
Electricité (kWh)	300	1 700	500	1 100	4 100	1 500
Combustible (10^6 kJ)	0,1	2,0	0,8	0,8	0,5	10
Eau de refroidissement (m^3)	1 200	1 100	1 700	1 800	1 000	600
Eau de procédé (m^3)	10	15	5	10	5	10
Azote (Nm^3)	60	5	60	80	10	40
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	27	28	28	24	26	30

Tableau XII.12
Spécifications commerciales moyennes du caprolactame

Température de solidification (^{o} C) mini. (sec.)	69,0
Transmission minimale de la solution aqueuse à 65 % pds à 410 nm (%)	92,0
Indice de permanganate maxi.	7
Humidité (%) maxi.	0,10
Fer (ppm en Fe) maxi.	0,5
Bases volatiles (ppm en NH_3) maxi.	5
Résidu à la combustion (ppm) maxi.	10
Oxime de la cyclohexanone (ppm) maxi.	10
Alcalinité libre (m eq/kg)	0 à 0,04

Tableau XII.13
Production et consommation de caprolactame en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Nylon 6 :			
Fibres	80	90	92
Résines et fibres	20	10	8
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Phénol	15	42	5
Cyclohexane	75	58	95
Toluène	10	–	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	580	420	385
Capacité (10^3 t/a)	1 020	545	475
Consommation (10^3 t/a)	440	400	385

III. LA PRODUCTION DE NYLON 11. L'ACIDE AMINO–11 UNDECANOIQUE

Monomère du nylon 11, commercialisé par **Ato** sous le nom de **rilsan,** l'acide amino-11 undécanoïque est préparé à partir d'huile de ricin. Sa fabrication ne ressort donc pas de la pétrochimie ; on l'évoquera cependant ici à titre d'exemple de synthèse à partir de biomasse et pour les comparaisons technico-économiques avec le nylon 12, très proche par ses propriétés et dont le monomère est d'origine pétrochimique.

L'huile de ricin est produite essentiellement au Brésil et en Inde ; elle renferme environ 89 % poids d'acide ricinoléïque, combiné sous forme de triglycéride. Le reste de l'huile est formé de triglycérides, des acides palmitique, stéarique, oléïque, linoléïque, etc.

III.1. LES ETAPES SUCCESSIVES DE LA FABRICATION DE L'ACIDE AMINO-11 UNDECANOIQUE

Elles sont illustrées par la figure XII.16. La figure XII.17 pour sa part, donne un schéma de principe sommaire de l'unité.

III.1.1. La transestérification de l'huile brute

Dans une première étape on soumet l'huile brute à la transestérification, en présence d'un excès de méthanol et de traces de **méthylate de sodium** agissant comme catalyseur.

On opère à **80° C** dans un réacteur agité, à double enveloppe. L'alimentation du réacteur s'effectue en continu afin de maintenir à 3/1 le rapport molaire méthanol/ester. A la fin de la réaction, le ricinoléate de méthyle formé se sépare de la phase glycérol par décantation.

Le glycérol, qui représente 9 % en poids de l'huile traitée, est récupéré.

L'ester méthylique est lavé à l'eau pour en éliminer les dernières traces de glycérine.

Le rendement de la transestérification est pratiquement quantitatif pour un temps de séjour d'environ 1 h.

III.1.2. La pyrolyse de l'ester méthylique

Dans l'étape de pyrolyse, l'ester, vaporisé à 215° C, est mélangé à de la vapeur d'eau à 600° C, dans le rapport pondéral 1/1. Il séjourne une dizaine de secondes dans un four, où la température est comprise entre **400 et 575° C.**

La réaction de pyrolyse est la suivante :

$$CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOCH_3$$

Ricinoléate de méthyle

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_5-CHO + CH_2=CH-(CH_2)_8-COOCH_3$$

Heptanal — Undécènoate de méthyle

Il se forme de l'undécènoate de méthyle et de l'heptanal (ou œnanthol), mais aussi des gaz légers et un résidu appelé métiloil, qui est un mélange constitué essentiellement d'esters

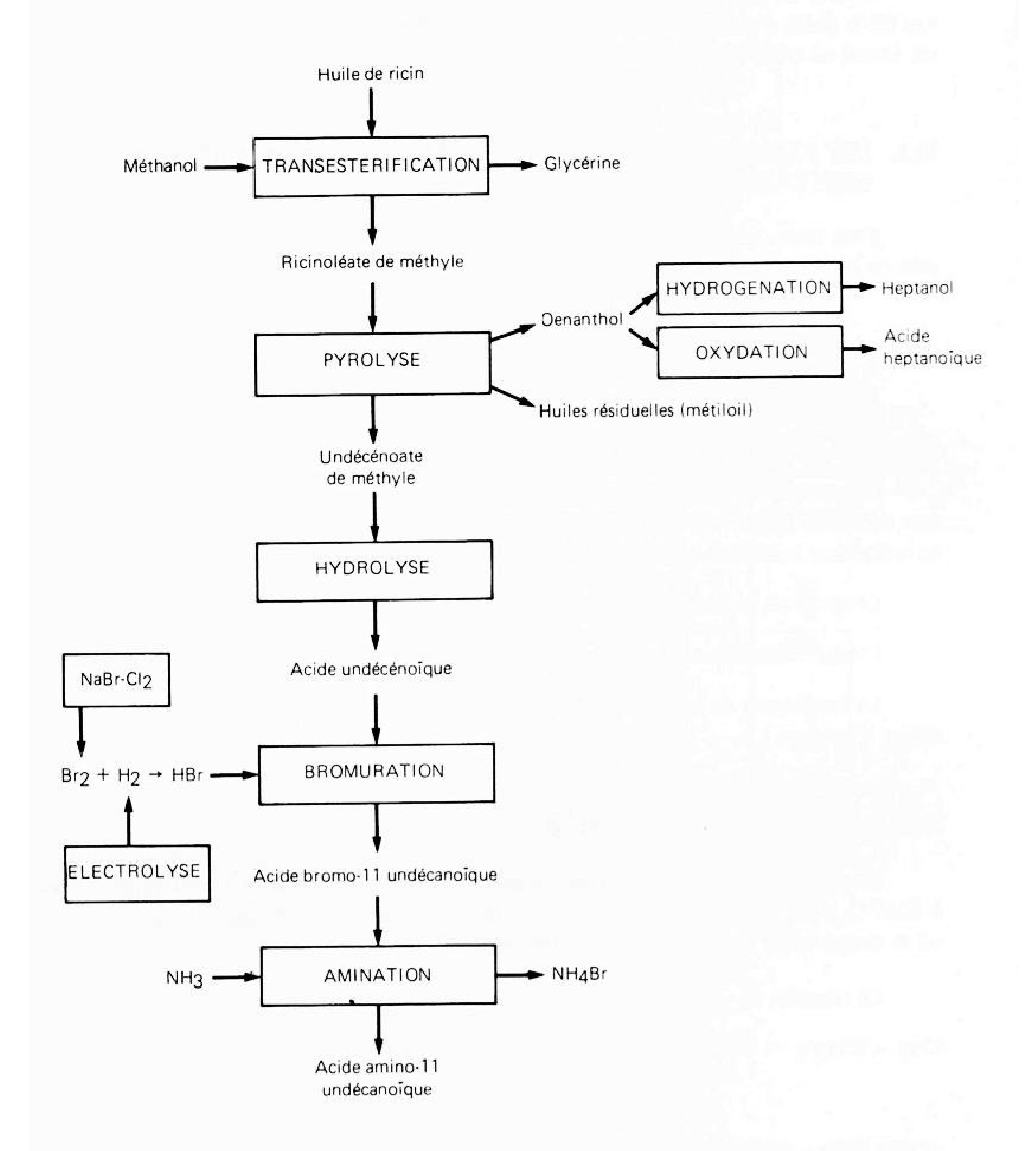


Fig. XII.16. Les principales étapes de la fabrication de l'acide amino-11 undécanoïque.

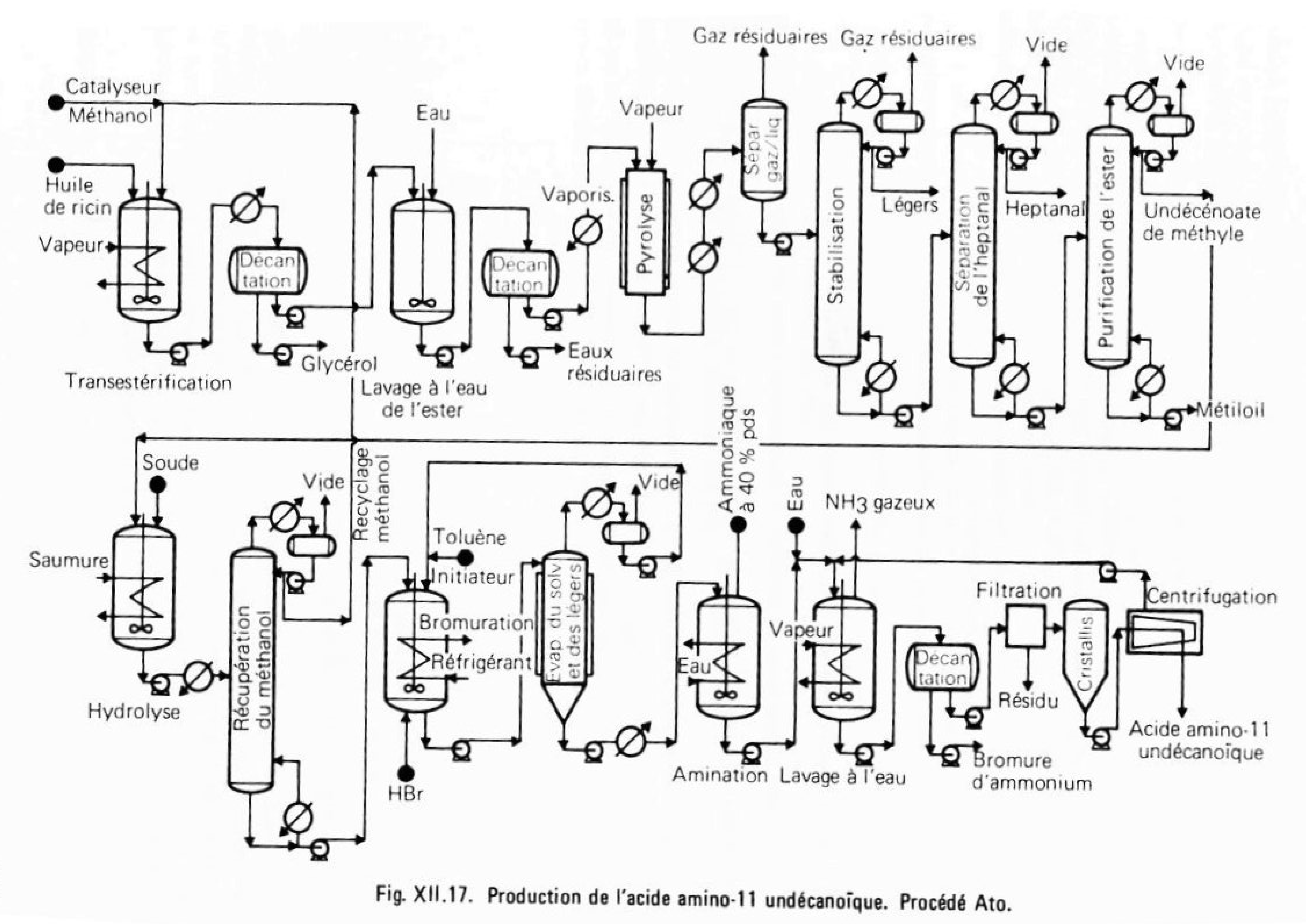


Fig. XII.17. Production de l'acide amino-11 undécanoïque. Procédé Ato.

méthyliques (linoléate, oléate, ricinoléate, stéarate, palmitate, etc.) et de quelques pourcents d'acides gras libres, saturés et insaturés de C_{14} à C_{18}. L'effluent gazeux sortant du four est en majeure partie condensé dans une série d'échangeurs, où la température est abaissée à 120° C. L'eau est séparée par décantation.

Les produits formés sont fractionnés dans trois colonnes à distiller successives. La première est une stabilisation qui élimine les gaz dissous en tête ; dans la seconde, opérant sous vide, on recueille l'heptanal entre 130 et 135° C, sous 0,7 kPa abs. La troisième sépare, également sous vide, l'undécènoate de méthyle recueilli en tête et le métiloil en fond.

L'heptaldéhyde peut être soit hydrogéné en heptanol, soit oxydé en acide heptanoïque pour être valorisé commercialement.

Le rendement du craquage de l'ester atteint 79 % mole en undécènoate de méthyle.

III.1.3. L'hydrolyse de l'undécènoate de méthyle

L'étape d'hydrolyse va consister à transformer l'ester en acide undécènoïque :

$$CH_2 = CH - (CH_2)_8 - COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_2 = CH - (CH_2)_8 - COOH + CH_3OH$$

On opère dans ce cas vers **25° C**, en présence de soude. Cette réaction étant légèrement exothermique ($\Delta H^o_{298} = -15$ kJ/mol), on utilise un réacteur à double enveloppe, muni d'un serpentin où circule de la saumure. Le rendement de l'hydrolyse est pratiquement quantitatif pour un temps de séjour de 30 min. Le méthanol est recyclé et l'acide envoyé à l'étape de bromuration.

III.1.4. La bromuration de l'acide undécènoïque

La bromuration a pour but d'additionner l'acide bromhydrique à l'acide undécènoïque, de sorte que le brome se fixe sur le carbone terminal (addition anti-Markownikoff) :

$$CH_2 = CH - (CH_2)_8 - COOH + HBr \rightarrow Br\,CH_2 - (CH_2)_9 - COOH$$

Pour ce faire, la transformation est réalisée en présence d'un solvant (toluène), avec un initiateur de radicaux libres (peroxyde de benzoyle). L'acide bromhydrique gazeux est introduit dans la solution. La réaction est rapide et très exothermique. On refroidit le réacteur par passage d'un fluide réfrigérant dans une double enveloppe, afin de maintenir la température à **0° C.** On obtient l'acide bromo-11 undécanoïque avec un rendement molaire de 95 %. Il se forme un peu d'acide bromo-10 undécanoïque.

On ne distille pas l'effluent obtenu ; on évapore par chauffage sous vide le toluène et l'acide bromhydrique qui n'ont pas réagi pour les recycler.

III.1.5. L'amination de l'acide bromo-11 undécanoïque

Le bromo-acide est envoyé à l'étape d'amination :

$$Br\,CH_2 - (CH_2)_9 - COOH + 2\,NH_3 \rightarrow NH_2 - (CH_2)_{10} - COOH + NH_4\,Br$$

Cette opération se déroule à **30° C**, en présence d'un grand excès d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 40 % poids. Lorsque la transformation est complète, on dirige le mélange formé dans un réacteur où on lui ajoute de l'eau ; on porte à ébullition pour éliminer l'ammoniac en excès. A cette étape, pour produire 100 kg d'amino-acide, il faut de l'ordre de 3 m^3 de volume réactionnel.

Le rendement en amino-acide par rapport au bromo-acide atteint 94 % molaire. L'effluent obtenu renferme environ 10 % poids d'impuretés.

Le produit chaud, débarrassé de son ammoniac en excès, est filtré, refroidi, cristallisé ; on le recueille par centrifugation.

Le seul producteur mondial est Ato.

III.2. DONNEES ECONOMIQUES (tableau XII.14)

Tableau XII.14

Production d'acide amino-11 undécanoïque. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 5 000 t/a

Investissements en limites des unités (10^6 FF)	85
Consommation par tonne de produit :	
Matière première :	
Huile de ricin (t)	3,50
Sous-produits :	
Heptaldéhyde (t)	0,85
Glycérol (t)	0,10
Produits chimiques :	
Méthanol (kg)	10
Acide bromhydrique (kg)	40
Ammoniac (kg)	10
Soude (kg)	100
Utilités :	
Vapeur (t)	4
Electricité (kWh)	250
Eau de refroidissement (m^3)	20
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	12

IV. LA PRODUCTION DE NYLON 12. LE LAURYLLACTAME

Les caractéristiques des nylons 11 et 12 sont très proches, mais le nylon 12 est le polymère du lauryllactame dont l'origine est pétrochimique. En effet, la première étape est la trimérisation du butadiène en cyclododécatriène-1,5,9, en présence de catalyseurs du type Ziegler, la seconde l'hydrogénation en cyclododécane et la dernière le passage au lactame, selon des voies proches de celles examinées pour l'obtention du caprolactame.

IV.1. LA CYCLOTRIMERISATION DU BUTADIENE (Fig. XII.18)

Le butadiène, pur ou en mélange avec les autres constituants de la coupe C_4 de vapocraquage, est dilué dans un solvant hydrocarboné (benzène ou cyclohexane) et réagit dans le réacteur de trimérisation, en présence d'un catalyseur préalablement obtenu par action de **$TiCl_4$** sur le **chlorodiéthylaluminium.**

La réaction est très exothermique :

$$3\,CH_2 = CH - CH = CH_2 \longrightarrow \text{(cyclododécatriène)}$$

$$\Delta H^o_{298} = -226\ \text{kJ/mol}$$

Elle conduit au cyclododécatriène (C.D.T.) trans-trans-trans, mais aussi au C.D.T. cis-trans-trans. Il se forme en outre des sous-produits : le vinyl cyclohexène, le cyclooctadiène (dimères du butadiène) et du polybutadiène. Le rendement molaire en trimère atteint 77 % pour une conversion de 90 %. L'effluent de la trimérisation passe dans un réacteur de désactivation du catalyseur. On utilise un alcool, généralement le méthanol, qui désactive et extrait le catalyseur. Les résidus catalytiques sont éliminés, le méthanol recyclé. Le produit, débarrassé du catalyseur, est introduit dans une colonne de récupération des C_4 non transformés. Lorsqu'on part de butadiène pur, celui-ci est recyclé après purge des légers, sinon l'ensemble des C_4 est éliminé. Trois colonnes à distiller, opérant sous vide (3 à 5 kPa abs., 15 à 25 plateaux chacune), permettent ensuite d'isoler successivement le solvant, qui est recyclé, les légers et les lourds, qui sont utilisés comme combustibles, enfin le C.D.T., qui sort en tête de la séparation finale à plus de 99,6 % poids de pureté.

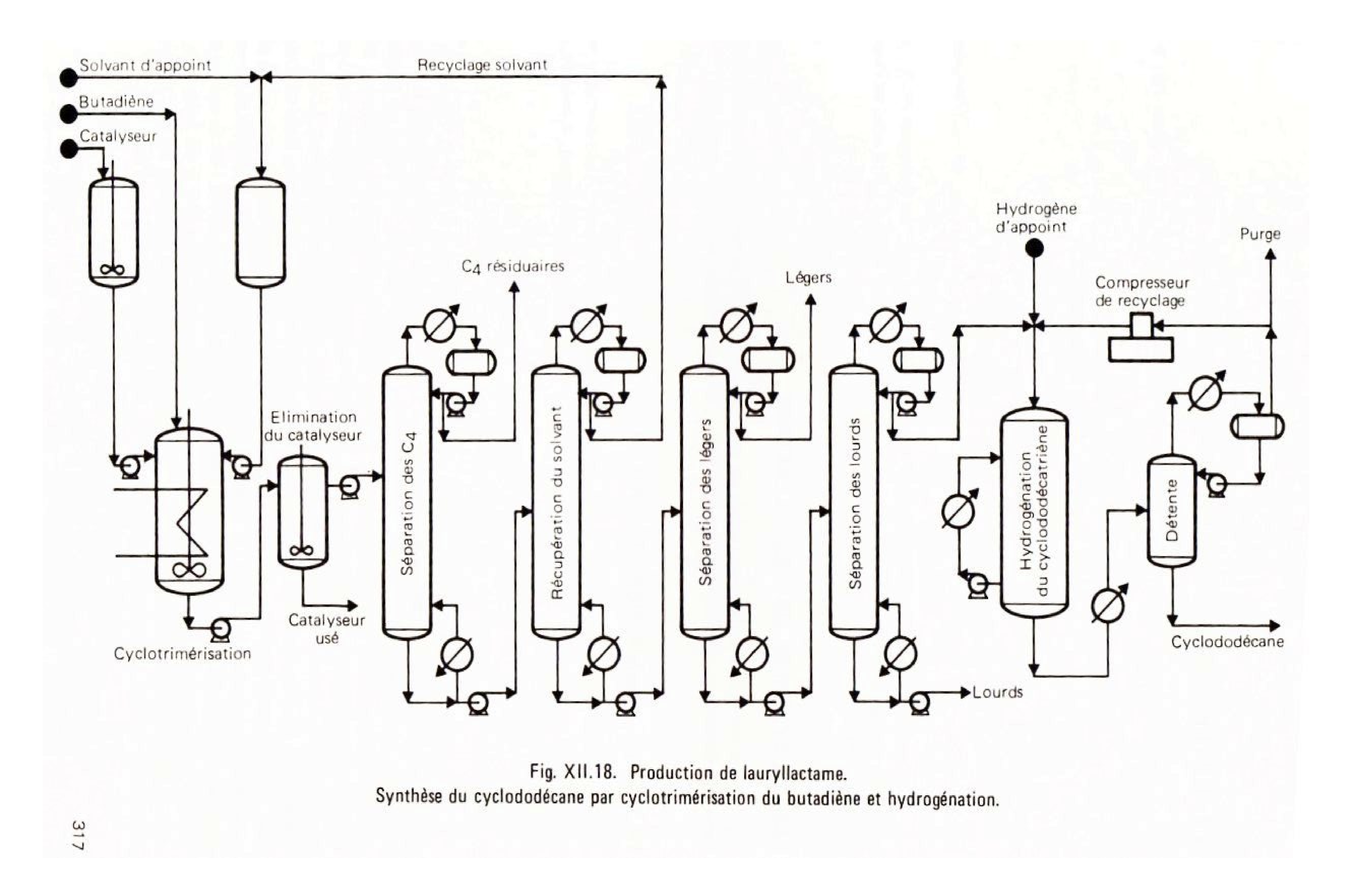


Fig. XII.18. Production de lauryllactame.
Synthèse du cyclododécane par cyclotrimérisation du butadiène et hydrogénation.

IV.2. L'HYDROGENATION DU CYCLODODECATRIENE (Fig. XII.18)

L'hydrogénation du cyclododécatriène en cyclododécane est une réaction très exothermique :

$$+ 3\,H_2 \longrightarrow (CH_2)_{12}$$

$$\Delta H^o_{298} = -376 \text{ kJ/mol}$$

On opère en **phase liquide,** à **200° C,** sous **1,4.10⁶ Pa abs.,** en présence d'un catalyseur au **nickel** et d'un excès d'hydrogène. La conversion et la sélectivité sont pratiquement totales.

IV.3. LA SYNTHESE DU LAURYLLACTAME

Deux voies de synthèse au départ de cyclododécane sont actuellement industrialisées, l'une par Chemische Werke Hüls en Allemagne, la seconde, par Ato en France.

IV.3.1. Le procédé Hüls (Fig. XII.19)

Il utilise les mêmes étapes que le procédé classique de fabrication du caprolactame à partir de cyclohexane : oxydation, oximation de la cyclododécanone, transposition de Beckmann.

IV.3.1.1. L'oxydation du cyclododécane

L'oxydation du cyclododécane se déroule en **phase liquide,** à **150° C,** dans une série de réacteurs agités à double enveloppe ; de l'air y est introduit à la base et la température est contrôlée par circulation d'eau dans la calandre externe. On opère en présence d'**acide borique.** Pour une conversion de 7 %, on obtient un rendement molaire de 92 % en cyclododécanol et cyclododécanone. L'effluent du dernier réacteur pénètre alors dans un mélangeur où les esters boriques sont hydrolysés, puis dans un décanteur. L'acide borique passe en solution dans la phase aqueuse qui est concentrée, soumise à la cristallisation ; puis l'acide ainsi récupéré est centrifugé, séché, avant d'être remis en solution pour recyclage. La phase organique est lavée à la soude, puis à l'eau. Une première colonne à distiller opérant sous vide (3 kPa, 60 plateaux) permet de séparer en tête le cyclododécane non transformé, qui est alors recyclé ; une seconde (3 kPa, 10 à 15 plateaux) assure la séparation en fond des lourds et du résidu et permet de recueillir en tête le cyclododécanol, qui est envoyé dans un réacteur de déshydrogénation.

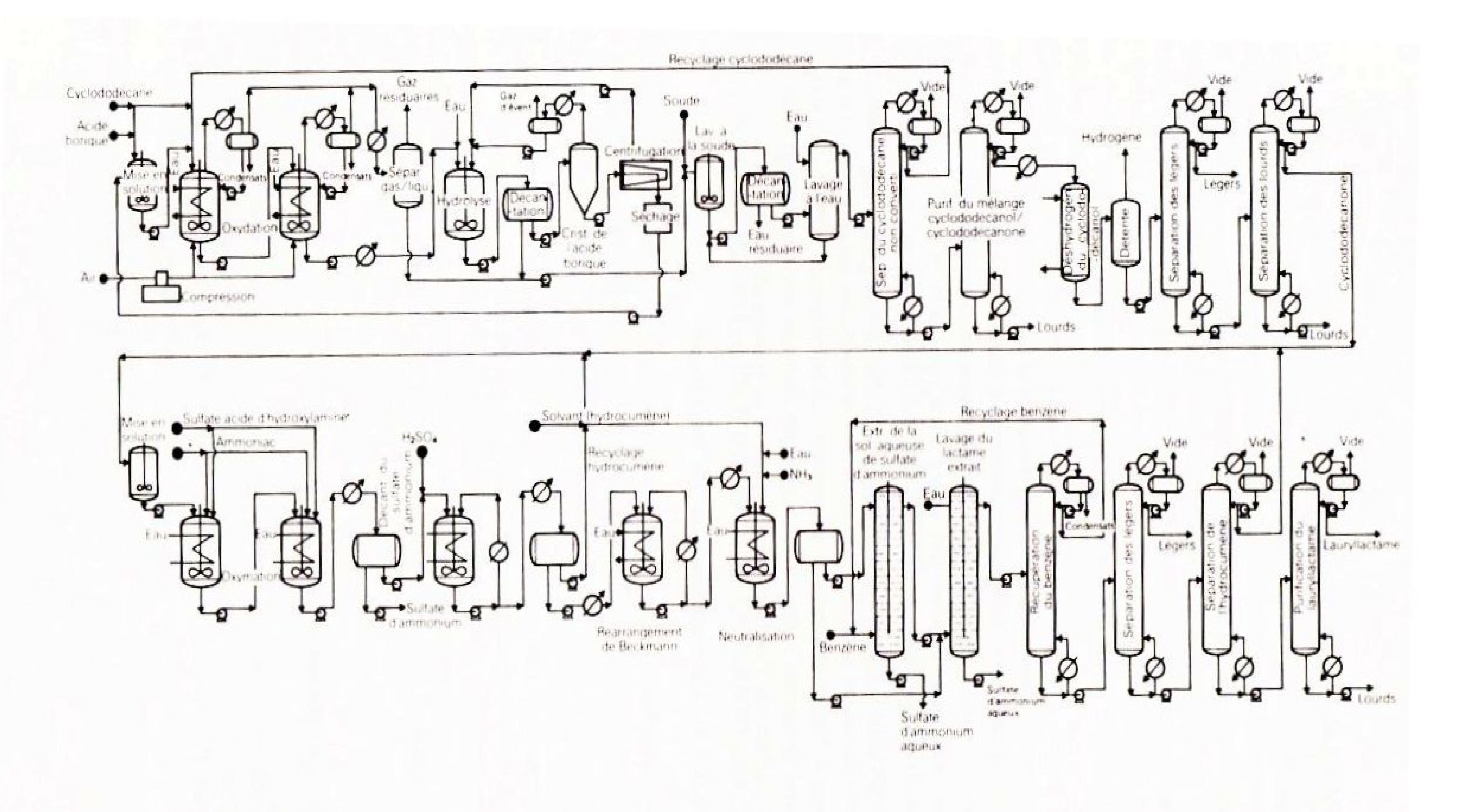


Fig. XII.19. Production de laurryllactame à partir de cyclododécane. Procédé Hüls.

IV.3.1.2. La déshydrogénation du cyclododécanol

La déshydrogénation du cyclododécanol en cyclododécanone est réalisée vers **200° C**, en **phase liquide**, en présence d'un catalyseur constitué de **cuivre** déposé sur alumine. Pour une conversion de 75 %, la sélectivité en cyclododécanol est de 98 % mole. L'effluent du réacteur est d'abord débarrassé de l'hydrogène formé par détente et fractionné dans deux colonnes successives d'étêtage et d'équeutage (7 kPa abs., 25 à 30 plateaux chacune).

IV.3.1.3. L'oximation de la cyclododécanone

L'oxime est obtenue par action sur la cyclododécanone de sulfate acide d'hydroxylamine. On opère dans un solvant non miscible à l'eau, ni à l'acide sulfurique concentré, utilisé dans l'étape suivante. Le plus couramment employé est l'isopropylcyclohexane (ou hydrocumène) qui dissout l'oxime à la température de la réaction, soit **100° C.** La conversion est pratiquement quantitative. On opère dans une série de réacteurs équipés d'agitateurs efficaces et dans lesquels on introduit des solutions aqueuses de sulfate d'hydroxylamine ainsi que d'ammoniac, afin de maintenir le pH au-dessus de 7. L'effluent est refroidi, décanté ; la couche aqueuse contenant le sulfate d'ammonium est éliminée. La phase organique subit un lavage à l'acide sulfurique concentré. La solution de sulfate de l'oxime obtenue alors est elle-même décantée ; l'hydrocumène qui surnage est recueilli et recyclé, alors que la solution de sulfate de l'oxime est envoyée à la transposition.

IV.3.1.4. La transposition de Beckmann

Cette opération a lieu dans des réacteurs agités à double enveloppe, opérant à **110° C**, en présence d'**acide sulfurique.** La conversion est presque quantitative avec un rendement molaire de 92 %. Le produit de la transposition est ensuite neutralisé à l'ammoniac en présence d'hydrocumène pour favoriser la décantation qui suit. La solution aqueuse de sulfate d'ammonium qui apparaît est extraite au benzène afin de récupérer le lactame qu'elle renferme. Celui-ci, qui constitue par ailleurs l'essentiel de la phase organique, est lavé à l'eau ; le benzène est récupéré (15 plateaux) et recyclé ; la purification finale comporte une série de trois colonnes à distiller opérant sous vide poussé et séparant successivement en tête les légers, l'hydrocumène et le lauryllactame aux spécifications commerciales.

IV.3.2. Le procédé Ato Chimie

Dans le procédé mis en œuvre par Ato, l'oxime de la cyclododécanone est obtenue directement à partir du cyclododécane par photonitrosation, de la même façon que dans le procédé P.N.C. de Toray de fabrication du caprolactame. On forme le chlorhydrate de l'oxime, qui est ensuite soumis à la transposition de Beckmann comme dans le procédé Hüls.

Le chlorure de nitrosyle est formé in situ, dans le réacteur de photonitrosation, par action de l'acide chlorhydrique sur le sulfate acide de nitrosyle. On introduit dans ce dispositif

réactionnel une solution à 20 % poids de cyclododécane dans le tétrachlorure de carbone, une autre à 75 % poids de sulfate acide de nitrosyle dans l'acide sulfurique à 85 % poids, et de l'acide chlorhydrique gazeux. Le mélange est irradié à **15° C** au moyen de lampes à vapeur de mercure utilisant l'iodure de chrome, d'yttrium ou d'holmium pour filtrer les radiations de basses longueurs d'onde et émettre entre 400 et 575 nm (nanomètres). L'élimination des radiations de 300 à 400 nm a pour effet de limiter les dépôts de goudrons sur la surface extérieure des lampes ; ces productions parasites sont en outre atténuées en limitant la température des lampes à 70° C maximum. Une unité de 10 000 t/a utilise 46 lampes de 60 kW refroidies par circulation d'eau dans une double paroi.

L'oxime, sous forme de chlorhydrate, s'accumule dans la phase aqueuse au fur et à mesure qu'elle se forme ; ce produit est pompé en continu, envoyé dans un séparateur, d'où il est dirigé directement vers le réacteur de transposition de Beckmann.

La consommation des lampes est de 2,2 kWh par kilogramme de lauryllactame produit.

Pour une conversion par passe de 68 % en cyclododécane, la sélectivité molaire en oxime atteint 88 %.

IV.4. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES D'OBTENTION DU LAURYLLACTAME

IV.4.1. Les procédés Snia Viscosa

– Le procédé proposé à l'origine par Snia Viscosa part du cyclododécatriène transformé sélectivement en mono-ozonide par action de l'ozone à 20° C dans un système de solvants qui extrait l'ozonide formé dès qu'il apparaît dans le milieu, évitant ainsi la formation de polyozonides.

Dans une seconde étape, l'ozonide est décomposé à 30° C, en présence d'acétate de sodium ou de pyridinium, sous atmosphère inerte, en $\alpha\omega$-aldéhyde acide insaturé, dont la formule est la suivante :

$$OHC - (CH_2)_2 - CH = CH - (CH_2)_2 - CH = CH - (CH_2)_2 - COOH$$

On fait ensuite réagir l'ammoniac sur l'aldéhyde acide à 15–20° C. Le sel d'ammonium de l'amino-acide obtenu est transformé en sel de sodium et hydrogéné en solution aqueuse vers 100° C, sur un catalyseur au nickel-palladium qui fournit l'amino-acide saturé : l'acide amino-dodécanoïque ($NH_2 - (CH_2)_{11} - COOH$) monomère du nylon 12, comme le lauryllactame.

– Un autre procédé proposé également par Snia Viscosa est calqué sur la technique que cette société utilise pour la fabrication du caprolactame à partir du toluène. Il comporte les étapes suivantes :

. Hydrogénation sélective du cyclododécatriène-1,5,9 en cyclododécène.
. Hydroformylation du cyclododécène en aldéhyde correspondant.
. Oxydation de cet aldéhyde à l'air en acide cyclodocécane carboxylique.
. Action du sulfate acide de nitrosyle sur l'acide cyclododécane carboxylique en présence d'oléum avec formation de l'oxime qui, sans être isolé, est transformé en laurylIactame.

IV.4.2. Le procédé Ube

Ube propose une voie totalement différente des précédentes, puisqu'elle part de cyclohexanone.

Dans une première étape, la cyclohexanone est transformée en peroxy-1,1'dicyclohexylamine par action de l'eau oxygénée et d'ammoniac, en présence du sel d'ammonium d'un acide organique et d'un stabilisant du peroxyde (sel de zinc et de nickel de l'acide éthylène diamine tétracétique).

$$\text{cyclohexanone} + H_2O_2 + NH_3 \longrightarrow \text{peroxy-1,1'dicyclohexylamine (O–O, N–H)}$$

Dans une seconde séquence, on pyrolyse à 500° C, en présence de vapeur d'eau, le peroxyde obtenu dans la première étape :

$$\text{peroxy-1,1'dicyclohexylamine} \longrightarrow N \equiv C - (CH_2)_{10} - COOH$$

On forme avec une sélectivité molaire de 60 % l'acide cyano-11 undécanoïque. Les deux principaux sous-produits de la pyrolyse sont la cyclohexanone, qui est recyclée à la première étape, et le caprolactame. Enfin, l'acide cyano-11 undécanoïque est hydrogéné sur un catalyseur au ruthénium déposé sur silice, aux environs de 100° C, sous $4,5.10^6$ Pa abs. On obtient l'acide amino-12 dodécanoïque :

$$N \equiv C - (CH_2)_{10} - COOH + 2\,H_2 \rightarrow H_2N - (CH_2)_{11} - COOH$$

Le laurylIactame est fabriqué par Hüls en Allemagne fédérale (12 000 t/a), par Ato Chimie en France (8 000 t/a) et par Daicel au Japon (1 800 t/a).

IV.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XII.15 fournit quelques données technico-économiques relatives aux procédés de production du lauryllactame soit par oximation de la cyclododécanone, soit par photonitrosation du cyclododécane.

Tableau XII.15

Production de lauryllactame. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 10 000 t/a

Nature du procédé	Passage par la cyclododécanone	Photonitrosation
Technologie type	Hüls	Ato
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	110	115
Consommation par tonne de lauryllactame :		
Matière première :		
Cyclododécane (t)	1,20	1,05
Produits chimiques :		
Ammoniac (t)	0,45	0,60
Soude (50 %) (t)	0,30	0,10
Acide sulfurique oléum (t)	1,25	1,45
Acide chlorhydrique (kg)	–	25
Acide borique (kg)	70	–
Sulfate d'hydroxylamine (t)	0,45	–
Emulsifiant (kg)	50	–
Divers et catalyseurs (FF)	180	110
Sous-produit :		
Sulfate d'ammonium (t)	1,65	1,90
Utilités :		
Vapeur (t)	10	5
Electricité (kWh)	270	2 800
Combustible (10^6 kJ)	2,3	5,3
Eau de refroidissement (m^3)	40	210
Eau de procédé (m^3)	100	10
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	15	20

fond à 141° C et bout à 284° C, à la pression atmosphérique ; il est soluble dans l'éther et l'alcool méthylique chaud : il peut donc être purifié par cristallisation ou distillation.

Cependant, l'emploi de l'ester méthylique introduit des contraintes supplémentaires au moment de la polycondensation (récupération du méthanol). C'est pourquoi des procédés de purification de l'acide téréphtalique se sont développés au cours des quinze dernières années (**Amoco, Mobil, Mitsubishi**, etc.) pour permettre l'emploi direct de l'acide libre.

Un moyen détourné d'obtenir un produit «qualité fibre» consiste à préparer le prépolymère, le téréphtalate de bis hydroxyéthyle, encore appelé Bishet, et à le purifier. Le prépolymère est obtenu par action de deux moles de glycol sur une mole d'acide :

$$HO_2C - C_6H_4 - CO_2H + 2\,HOCH_2 - CH_2OH$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH_2O - CO - C_6H_4 - CO - OCH_2 - CH_2OH$$

La purification est relativement facile puisque le Bishet est soluble dans l'eau à 80–90° C et dans divers solvants organiques ; il fond à 110° C. Cependant, lorsque l'acide téréphtalique est très impur, un traitement de purification complémentaire devient nécessaire. Ce procédé, proposé par **Nippon Soda**, n'a pas eu jusqu'à présent de développement commercial.

La voie industrielle la plus répandue pour fabriquer l'acide téréphtalique et le téréphtalate de diméthyle repose sur l'oxydation du p-xylène. De nombreuses tentatives ont été faites pour diversifier les charges traitées et réduire l'influence du coût matière dans le prix final du produit en transformant notamment l'o-xylène et le toluène ; elles restent cependant limitées de par leur complexité et l'absence de sélectivité.

I.1. L'OBTENTION DE TEREPHTALATE DE DIMETHYLE ET D'ACIDE TEREPHTALIQUE A PARTIR DE p-XYLENE

I.1.1. L'oxydation nitrique du p-xylène

Ce fut le premier procédé industriel de fabrication de l'acide téréphtalique.

Il met en œuvre l'oxydation en **phase liquide** du p-xylène par l'acide nitrique à **165° C**, sous **$1{,}0.10^6$ Pa abs.**, selon la réaction globale suivante :

$$C_6H_4-(CH_3)_2 + 4\,HNO_3 \rightarrow C_6H_4-(COOH)_2 + 4\,H_2O + 4\,NO$$
$$\Delta H^0_{298} \simeq 750 \text{ kJ/mol}$$

L'acide téréphtalique formé, insoluble, est séparé du milieu réactionnel par précipitation et centrifugation et, après séchage, estérifié par le méthanol à **150° C** en présence d'**acide sulfurique** comme catalyseur. Le rendement global atteint 90 % molaire ; mais la présence de composés nitrés rend la purification difficile et la récupération des oxydes d'azote grève fortement l'économie du système. Ce procédé, industrialisé par **Du Pont,** a été arrêté au début des années 70.

I.1.2. Le procédé Witten

I.1.2.1. Le principe

Si l'oxydation d'un groupe méthyle du p-xylène avec formation d'acide p-toluique est facile, l'oxydation du groupe méthyle restant est plus délicate. Dans le procédé Witten, développé par **Dynamit Nobel et Hercules** et qui repose sur la synthèse imaginée par **Katzschmann,** on opère en théorie en quatre phases alternées d'oxydation et d'estérification :

– *Oxydation à l'air du p-xylène en acide p-toluique :*

$$C_6H_4 - (CH_3)_2 + 3/2\ O_2 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - COOH + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -690 \text{ kJ/mol}$$

– *Estérification par le méthanol de l'acide p-toluique en p-toluate de méthyle :*

$$CH_3 - C_6H_4 - COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -30 \text{ kJ/mol}$$

– *Oxydation du groupe méthyle restant en téréphtalate de méthyle :*

$$CH_3 - C_6H_4 - COOCH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow HOOC - C_6H_4 - COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -675 \text{ kJ/mol}$$

– *Estérification en téréphtalate de diméthyle :*

$$HOOC - C_6H_4 - COOCH_3 + CH_3OH \rightarrow H_3\,COOC - C_6H_4 - COOCH_3$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -30 \text{ kJ/mol}$$

I.1.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XIII.1)

Dans la pratique, on ne distingue que deux sections de réaction : l'oxydation et l'estérification. Les réacteurs d'oxydation, disposés en série, sont alimentés en catalyseur

fond à 141° C et bout à 284° C, à la pression atmosphérique ; il est soluble dans l'éther et l'alcool méthylique chaud : il peut donc être purifié par cristallisation ou distillation.

Cependant, l'emploi de l'ester méthylique introduit des contraintes supplémentaires au moment de la polycondensation (récupération du méthanol). C'est pourquoi des procédés de purification de l'acide téréphtalique se sont développés au cours des quinze dernières années (**Amoco**, **Mobil**, **Mitsubishi**, etc.) pour permettre l'emploi direct de l'acide libre.

Un moyen détourné d'obtenir un produit «qualité fibre» consiste à préparer le prépolymère, le téréphtalate de bis hydroxyéthyle, encore appelé Bishet, et à le purifier. Le prépolymère est obtenu par action de deux moles de glycol sur une mole d'acide :

$$HO_2C - C_6H_4 - CO_2H + 2\,HOCH_2 - CH_2OH$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH_2O - CO - C_6H_4 - CO - OCH_2 - CH_2OH$$

La purification est relativement facile puisque le Bishet est soluble dans l'eau à 80–90° C et dans divers solvants organiques ; il fond à 110° C. Cependant, lorsque l'acide téréphtalique est très impur, un traitement de purification complémentaire devient nécessaire. Ce procédé, proposé par **Nippon Soda**, n'a pas eu jusqu'à présent de développement commercial.

La voie industrielle la plus répandue pour fabriquer l'acide téréphtalique et le téréphtalate de diméthyle repose sur l'oxydation du p-xylène. De nombreuses tentatives ont été faites pour diversifier les charges traitées et réduire l'influence du coût matière dans le prix final du produit en transformant notamment l'o-xylène et le toluène ; elles restent cependant limitées de par leur complexité et l'absence de sélectivité.

I.1. L'OBTENTION DE TEREPHTALATE DE DIMETHYLE ET D'ACIDE TEREPHTALIQUE A PARTIR DE p-XYLENE

I.1.1. L'oxydation nitrique du p-xylène

Ce fut le premier procédé industriel de fabrication de l'acide téréphtalique.

Il met en œuvre l'oxydation en **phase liquide** du p-xylène par l'acide nitrique à **165° C**, sous **1,0.10⁶ Pa abs.**, selon la réaction globale suivante :

$$C_6H_4 - (CH_3)_2 + 4\,HNO_3 \rightarrow C_6H_4 - (COOH)_2 + 4\,H_2O + 4\,NO$$

$$\Delta H^0_{298} \simeq 750 \text{ kJ/mol}$$

L'acide téréphtalique formé, insoluble, est séparé du milieu réactionnel par précipitation et centrifugation et, après séchage, estérifié par le méthanol à **150° C** en présence d'**acide sulfurique** comme catalyseur. Le rendement global atteint 90 % molaire ; mais la présence de composés nitrés rend la purification difficile et la récupération des oxydes d'azote grève fortement l'économie du système. Ce procédé, industrialisé par **Du Pont**, a été arrêté au début des années 70.

I.1.2. Le procédé Witten

I.1.2.1. Le principe

Si l'oxydation d'un groupe méthyle du p-xylène avec formation d'acide p-toluique est facile, l'oxydation du groupe méthyle restant est plus délicate. Dans le procédé Witten, développé par **Dynamit Nobel et Hercules** et qui repose sur la synthèse imaginée par **Katzschmann**, on opère en théorie en quatre phases alternées d'oxydation et d'estérification :

– *Oxydation à l'air du p-xylène en acide p-toluique :*

$$C_6H_4 - (CH_3)_2 + 3/2\ O_2 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - COOH + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -690\ kJ/mol$$

– *Estérification par le méthanol de l'acide p-toluique en p-toluate de méthyle :*

$$CH_3 - C_6H_4 - COOH + CH_3OH \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -30\ kJ/mol$$

– *Oxydation du groupe méthyle restant en téréphtalate de méthyle :*

$$CH_3 - C_6H_4 - COOCH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow HOOC - C_6H_4 - COOCH_3 + H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -675\ kJ/mol$$

– *Estérification en téréphtalate de diméthyle :*

$$HOOC - C_6H_4 - COOCH_3 + CH_3OH \rightarrow H_3COOC - C_6H_4 - COOCH_3$$

$$\Delta H^o_{298} \simeq -30\ kJ/mol$$

I.1.2.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XIII.1)

Dans la pratique, on ne distingue que deux sections de réaction : l'oxydation et l'estérification. Les réacteurs d'oxydation, disposés en série, sont alimentés en catalyseur

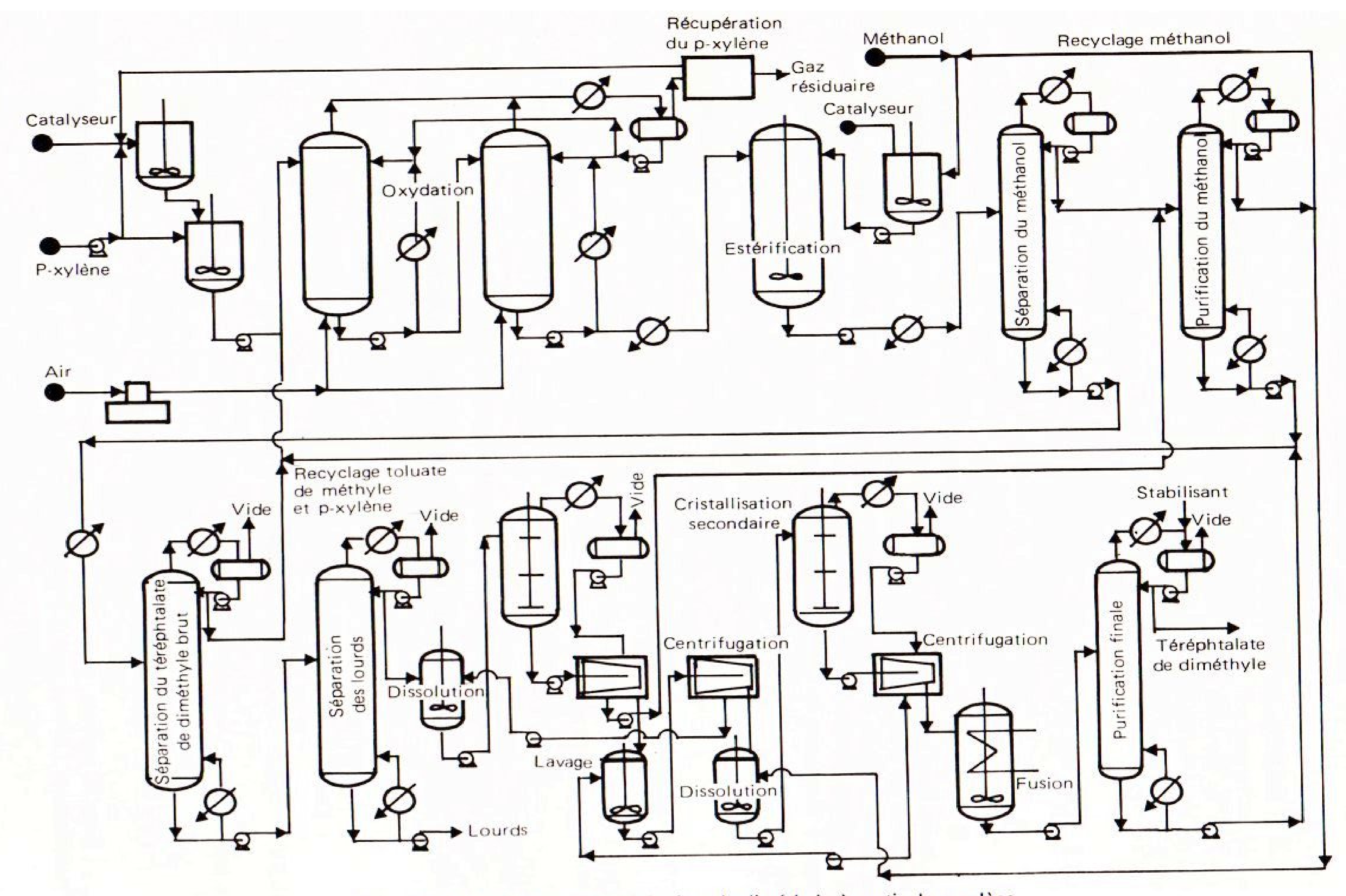


Fig. XIII.1. Production de téréphtalate de diméthyle à partir de p-xylène par oxydations et estérifications successives. Procédé Witten.

(naphténate de cobalt), en p-xylène frais et recyclé et en p-toluate de méthyle. L'air y est introduit, à la partie inférieure. On opère sous une pression de **0,4 à 0,7.10^6 Pa abs.** et à une température de **140–170° C**, maintenue à ce niveau par la vaporisation du -xylène en excès qui permet d'évacuer les calories dégagées. Les réacteurs d'estérification, également en série, regroupent les transformations de l'acide toluique et du téréphtalate acide de méthyle en esters correspondants. Le catalyseur, dilué par le méthanol avant d'être introduit dans le réacteur, est de l'acide **toluène sulfonique.** Les estérifications ont lieu vers **200–250° C.** L'effluent passe une série de distillations. La première (30–35 plateaux) sépare en tête un mélange méthanol-eau envoyé ensuite à une tour de déshydratation (25–30 plateaux), le fond étant dirigé vers une colonne de fractionnement sous vide partiel de l'ester (40–45 plateaux). Le toluate de méthyle et le p-xylène en excès sortent en tête et sont recyclés au réacteur d'oxydation ; le soutirage, constitué par le téréphtalate brut, est redistillé sous vide pour éliminer les lourds (20 plateaux), puis envoyé dans un cristalliseur sous vide (40 à 50 kPa abs.) utilisant le méthanol comme solvant ; on a recours soit à une seconde cristallisation, soit à un lavage à contre-courant avec du méthanol pour parfaire la purification. Le téréphtalate de diméthyle est enfin centrifugé, fondu pour en éliminer le méthanol résiduel, puis distillé sous vide (30 plateaux).

Le rendement molaire de l'opération par rapport au p-xylène est d'environ 87 %.

D'autres procédés de fabrication du téréphtalate de diméthyle passent par l'intermédiaire de l'acide téréphtalique libre (**Amoco, Du Pont, Eastman Kodak, I.C.I., Mitsubishi, Miksui, Petrochemicals, Toray**, etc.) dont l'estérification vers 250–300° C, en présence de catalyseurs à base d'antimoine, d'étain, de molybdène, de zinc, etc. s'effectue avec des rendements molaires de 96 % et une conversion complète pour autant qu'on élimine l'eau dès sa formation.

I.1.3. Le procédé Amoco

Il produit directement l'acide téréphtalique qualité fibre par oxydation du p-xylène ; il a été développé à l'origine par **Mid Century Corporation** et la première unité a démarré en 1958 aux Etats-Unis. Depuis, cette technologie est devenue industriellement la plus répandue des procédés de fabrication de l'acide téréphtalique.

I.1.3.1. Le principe

L'oxydation du p-xylène se fait en solution dans l'acide acétique, par l'air, à environ **175–230° C** (200° C), sous **1,5–3,0.10^6 Pa abs.** Le système catalytique comprend le catalyseur proprement dit **(acétates de cobalt et de manganèse)** et un promoteur contenant du brome **(bromure de sodium)**. La réaction globale est la suivante :

$$C_6H_4-(CH_3)_2 + 3O_2 \rightarrow C_6H_4-(COOH)_2 + 2H_2O$$

$$\Delta H^{o}_{298} \simeq -1\,360 \text{ kJ/mol}$$

Elle est le résultat d'un schéma réactionnel en chaîne aboutissant à la production d'aldéhyde, susceptible d'être ensuite oxydé très rapidement en acide, et dont le déroulement selon une interprétation généralement admise, bien que loin d'être définitive, serait le suivant :

Amorçage :

$$NaBr + CH_3 - COOH \rightarrow HBr + CH_3 - COONa$$

$$HBr + O_2 \rightarrow HO_2\bullet + Br\bullet$$

Propagation :

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_3 + Br\bullet \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - CH_2\bullet + HBr$$

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2\bullet + O_2 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - CH_2 - OO\bullet$$

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2OO\bullet + Co^{2+} \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - CH_2OO^- + Co^{3+}$$

$$CH_3 - C_6H_4 - CH_2OO^- \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - CHO + OH^-$$

$$Co^{3+} + HBr \rightarrow Co^{2+} + Br\bullet + H^+$$

Terminaison :

$$\left.\begin{array}{r} 2\,CH_3 - C_6H_4OO\bullet \rightarrow \\ CH_3 - C_6H_4OO\bullet + CH_3 - C_6H_4 - CH_2\bullet \rightarrow \\ 2\,CH_3 - C_6H_4 - CH_2\bullet \rightarrow \end{array}\right\} \text{Produits divers}$$

I.1.3.2. La mise en œuvre industrielle (Fig. XIII.2)

L'installation comprend :

— **Une section de réaction :** on opère dans un réacteur alimenté en courant descendant par un mélange de p-xylène, d'acide acétique et de solution catalytique préparée dans un dispositif séparé. L'air introduit à la base assure l'agitation mécanique du milieu. L'activation corrosive sur les aciers ordinaires du brome et des acides organiques oblige à utiliser des matériaux inoxydables spéciaux (Hastelloy C), aussi bien pour le réacteur que pour certaines parties de l'appareillage, en particulier le système de récupération des calories. La température et la teneur en oxygène du milieu réactionnel doivent être soigneusement contrôlées afin d'éviter la formation de produits secondaires indésirables. La chaleur de réaction est éliminée par vaporisation d'une partie du milieu réactionnel (acide acétique, p-xylène et vapeur d'eau), et par condensation et reflux au réacteur. Le temps de séjour est d'environ 1 h, le rendement atteignant 95 % en mole.

— **Une section de récupération et de purification** de l'acide téréphtalique brut.

L'effluent du réacteur passe dans un premier cristalliseur opérant vers 180° C, sous 0,5 à $0{,}7.10^6$ Pa abs. dans lequel le refroidissement est provoqué par la vaporisation partielle de

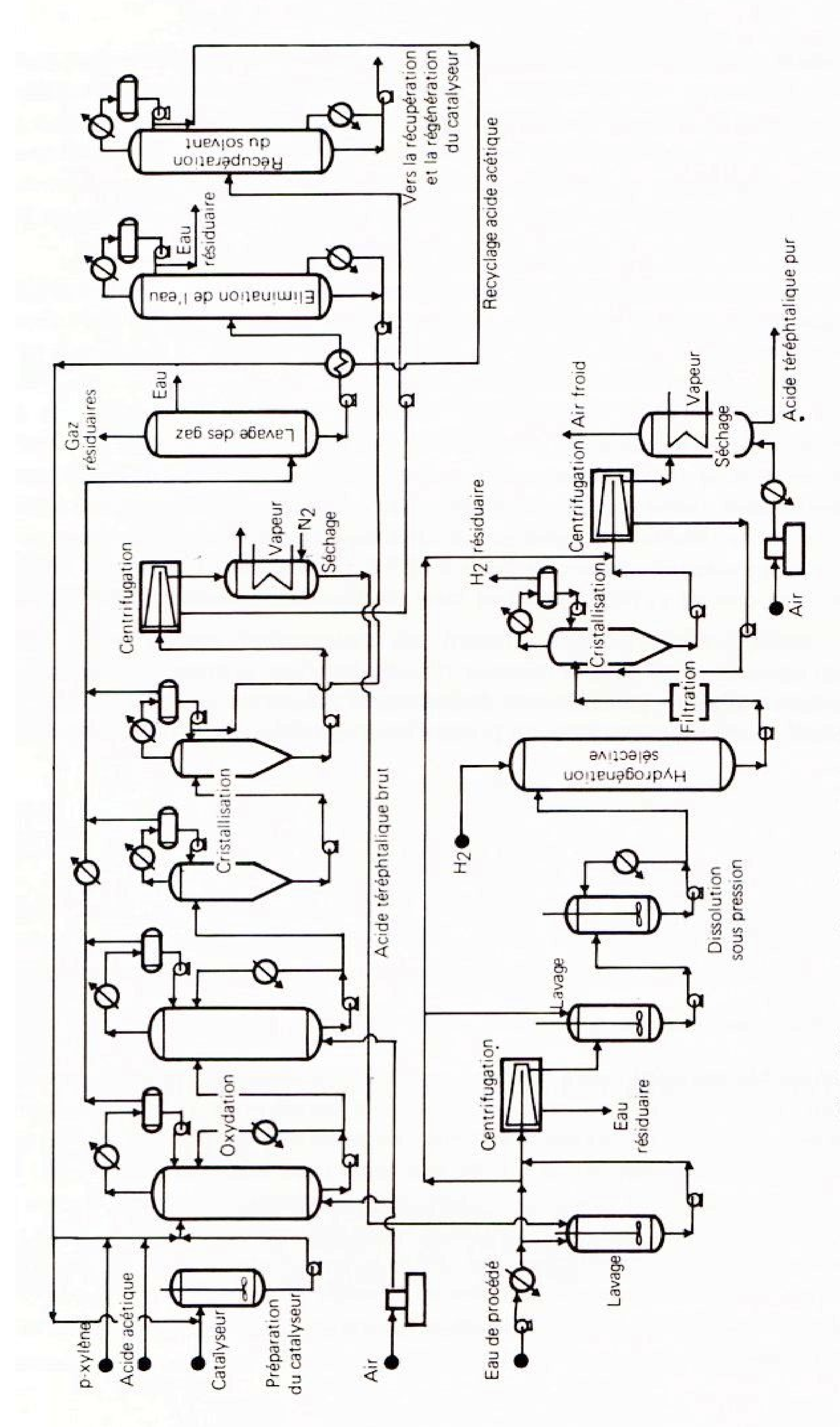


Fig. XIII.2. Production d'acide téréphtalique pur par oxydation du p-xylène. Procédé Amoco.

l'acide acétique, du p-xylène non oxydé et de l'eau formée, mélange qui, après condensation, est fractionné par distillation (40–45 plateaux) afin de recycler au réacteur hydrocarbure et solvant. Il est refroidi plus avant dans un second cristalliseur fonctionnant à pression atmosphérique, vers 110° C, avec également vaporisation partielle du milieu. La suspension est ensuite centrifugée et l'acide téréphtalique brut envoyé alors à l'étape de purification, tandis que l'acide acétique contenu dans la liqueur-mère est récupéré par distillation (20 plateaux) et recyclé. A ce stade, la pureté du produit est de 99,5 % poids environ.

Les impuretés qu'il contient sont des acides aromatiques provenant de l'oxydation du p-xylène (acide p-toluique) et des autres aromatiques de la charge (acides benzoïque, isophtalique, o-toluique), des aldéhydes et des cétones, mais surtout le carboxy-4 benzaldéhyde responsable, par chélation de traces métalliques, de la coloration des polymères obtenus à partir de l'acide téréphtalique. La teneur en carboxybenzaldéhyde est d'autant plus élevée que la température d'oxydation est plus modérée et que la concentration en oxygène dans le milieu est plus faible. Cette teneur, de l'ordre de 2 000 ppm, est trop importante pour permettre une polymérisation directe ; elle ne doit pas dépasser 50 ppm. Afin de la réduire, on a recours à l'hydrogénation catalytique. Pour cela, l'acide brut est mis en suspension dans de l'eau à 95° C ; il est centrifugé, remis en suspension dans de l'eau chaude et dirigé vers une cuve de dissolution portée à 250° C, sous $4{,}0.10^6$ Pa abs.

La solution aqueuse passe dans le réacteur d'hydrogénation, opérant dans les mêmes conditions en présence d'un lit de catalyseur au **palladium** déposé sur charbon actif, et alimenté par un faible courant d'hydrogène. Le produit hydrogéné est centrifugé, lavé à l'eau, puis séché à l'air.

Un autre paramètre important, qui influe sur la pureté finale du produit et les dépenses énergétiques à mettre en œuvre pour l'obtenir aux spécifications, est le diamètre des particules d'acide téréphtalique brut, en général de l'ordre de 150 μ. En effet, l'influence des impuretés provenant du mouillage des cristaux par la liqueur-mère est d'autant plus grande que le diamètre est plus faible.

I.1.4. Les autres techniques d'oxydation directe du p-xylène

Le procédé de **Maruzen Oil** opère dans des conditions semblables à celles du procédé Amoco, en ce qui concerne le solvant et le catalyseur ; la température et la pression sont légèrement inférieures, mais la différence essentielle réside dans la conception du réacteur d'oxydation. Le procédé Maruzen utilise un réacteur agité dans lequel le p-xylène est introduit à trois niveaux différents. De plus, la section de récupération comporte deux et même trois cristalliseurs. Le premier, plus petit que les autres, opère en présence d'air ; il s'y produit une oxydation complémentaire qui réduit la teneur en carboxybenzaldéhyde à environ 200 ppm. Ces modifications, apportées au procédé Amoco, ainsi qu'un contrôle étroit des conditions opératoires, permettent de produire un acide téréphtalique de qualité moyenne sans avoir recours à la purification par hydrogénation.

Cette qualité d'acide téréphtalique serait acceptable pour les fibres, mais généralement pas pour les films.

Parmi les autres techniques proposées, on peut citer :

– Le procédé **I.F.P.** opérant selon une technique voisine de celle développée par Amoco, mais dans des conditions plus douces (180° C, $1{,}0.10^6$ Pa abs.).

– Le procédé **Toray** dans lequel l'oxydation du p-xylène est entraînée par celle du paraldéhyde, facilement oxydable et générateur d'hydroperoxyde.

– Le procédé **Eastman Kodak** basé sur le même principe, mais utilisant l'acétaldéhyde comme promoteur d'oxydation.

– Le procédé **Mobil** qui utilise une cétone, la méthyléthylcétone. Ce procédé a été mis en application, mais abandonné en 1975.

– Le procédé **Teijin** enfin, utilise une technique du type Amoco, mais emploie le catalyseur en quantité importante (20 à 100 % du poids du p-xylène). Après récupération, la consommation du catalyseur ne dépasse pas 1 ‰.

I.1.5. Les autres techniques de transformation du p-xylène

Le procédé **Lummus** transforme dans une première étape le p-xylène en nitrile téréphtalique par ammoxydation en présence d'un catalyseur à base de V_2O_5/Al_2O_3.

La transformation du nitrile téréphtalique en acide téréphtalique se fait en trois étapes. On hydrolyse tout d'abord à la vapeur pour former le téréphtalate acide d'ammonium, puis on pyrolyse le sel en diacide. Enfin, la troisième étape consiste à effectuer une nouvelle hydrolyse pour transformer en acide l'amide ayant pu se former à l'état de traces. Cette technique, qui pouvait être considérée comme une voie d'avenir, dans la mesure où elle aurait permis d'accéder à l'acide téréphtalique qualité fibre sans purification spéciale, n'a jusqu'à présent connu aucun développement industriel.

I.2. L'OBTENTION D'ACIDE TEREPHTALIQUE A PARTIR D'o-XYLENE

Le procédé Henkel I

Cette voie est basée sur l'isomérisation des sels de potassium des acides phtaliques ; développée jusqu'au stade industriel par **Teijin et Kawasaki** au Japon, elle utilise comme matière première l'anhydride phtalique ou son précurseur : l'o-xylène.

Dans le cas où la matière première est l'anhydride phtalique, l'étape essentielle est l'isomérisation des sels de potassium des acides phtaliques ; cette réaction, effectuée

sous pression de gaz carbonique à **2,0.10^6 Pa abs.** et **400° C**, en présence de sels de **cadmium** comme catalyseur, est suivie de réactions d'échanges des sels de potassium ; au cours de cette opération, on peut isoler par cristallisation l'acide téréphtalique, alors que les sels des autres acides isomères sont recyclés à l'étape d'isomérisation. Le schéma de principe de la transformation peut être résumé de la manière suivante :

a) COOK, COOK → COOK, COOK — dismutation

b) COOK, COOK + COOH, COOK → COOK + COOK + COOH, COOK — échange des sels de potassium

c) COOH, COOK + COOH, COOH → COOH, COOH (précipité) + COOH, COOK

En pratique, l'opération est plus complexe ; il faut tenir compte du caractère équilibré de l'isomérisation et de la présence de sels monopotassiques des divers acides. Le rendement à partir de l'anhydride phtalique serait supérieur à 90 % mole.

De plus, on peut en principe effectuer les mêmes transformations à partir d'acide isophtalique.

Pour obtenir le rendement global par rapport à l'o-xylène, il faut tenir compte de celui de l'étape de production de l'anhydride phtalique qui, dans l'oxydation en phase gazeuse (réacteur type Von Heyden), ne dépasse guère 65 à 70 % mole.

Actuellement, aucune unité industrielle n'utilise ce procédé qui s'est avéré peu économique par rapport aux autres voies compte tenu du manque de sélectivité de l'étape de transformation de l'o-xylène.

I.3. L'OBTENTION D'ACIDE TEREPHTALIQUE A PARTIR DE TOLUENE

I.3.1. Le procédé Henkel II

Mis au point en Allemagne pendant la dernière guerre mondiale, ce procédé fut utilisé au Japon par **Mitsubishi** dans une unité de 25 000 t/a, arrêtée en 1976.

Il est basé sur la réaction de dismutation de l'acide benzoïque en acide téréphtalique et benzène. Au départ de toluène, il met en jeu les réactions suivantes :

a) $C_6H_5CH_3 + \frac{3}{2} O_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$ — oxydation

b) $C_6H_5COOH + KOH \longrightarrow C_6H_5COOK + H_2O$ — neutralisation

c) $2\ C_6H_5COOK \longrightarrow p\text{-}KOOC{-}C_6H_4{-}COOK + C_6H_6$ — dismutation

d) $p\text{-}KOOC{-}C_6H_4{-}COOK + H_2SO_4 \longrightarrow p\text{-}HOOC{-}C_6H_4{-}COOH + K_2SO_4$ — acidification

L'**oxydation** du toluène a lieu en **phase liquide** en présence d'un catalyseur soluble à base de **cobalt.** La neutralisation de l'acide benzoïque par la potasse fournit le benzoate de potassium, insoluble, que l'on sépare par centrifugation. La **dismutation** du benzoate de potassium a lieu entre **400 et 430° C,** sous une pression de CO_2 allant de **1,5 à $3{,}0.10^6$ Pa abs.,** en présence d'un catalyseur constitué par des oxydes de **cadmium** ou de **zinc.** La réaction a lieu en phase solide. On libère l'acide téréphtalique de son sel par action de l'acide sulfurique.

La mise en œuvre industrielle de ce procédé se heurte à de nombreuses difficultés au premier rang desquelles apparaissent les bouchages fréquents de l'installation, dus au

déroulement de la réaction de dismutation en phase hétérogène. Cette transformation est par ailleurs peu sélective et ne permet pas des vitesses élevées. Une autre difficulté enfin réside dans la production en quantités importantes de sulfate de potassium.

I.3.2. Le procédé P.R.P.

Développé conjointement par **Phillips Petroleum et Rhône-Poulenc,** il constitue une modification du procédé Henkel II en utilisant l'acide benzoïque au lieu d'acide sulfurique pour libérer le téréphtalate de potassium de son sel. Il réalise la réaction de dismutation du benzoate de potassium en suspension dans un dispersant organique, constitué par un mélange de terphényles, en présence d'oxyde de **zinc** comme catalyseur. Les trois étapes du procédé sont illustrées par le schéma suivant :

a) $C_6H_5CH_3 + 3/2\ O_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$

b) $2\ C_6H_5COOH + KOOC{-}C_6H_4{-}COOK \longrightarrow 2\ C_6H_5COOK + HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$

c) $2\ C_6H_5COOK \longrightarrow KOOC{-}C_6H_4{-}COOK + C_6H_6$

La réaction b) de **métathèse** et la régénération du catalyseur (transformation du benzoate de zinc en oxyde de zinc) a lieu en **phase aqueuse** entre **130 et 160° C.**

La réaction c) de **dismutation** opère entre **400 et 480° C** sous une pression de CO_2 de **$5,5.10^6$ Pa abs.** en présence de terphényles.

La sélectivité molaire en acide téréphtalique dans la réaction b) est de 97 % pour une conversion par passe du téréphtalate dipotassique d'environ 85 %. Celle en téréphtalate dipotassique de la réaction c) est de 85 % pour une conversion de 90 %.

Ce procédé, malgré les améliorations qu'il apporte à la technologie Henkel II, l'intérêt qu'il présente de partir de toluène, meilleur marché que le p-xylène et la coproduction de benzène hautement valorisable, n'a cependant pas eu à ce jour de développement industriel.

I.3.3. Le procédé Mitsubishi

Il repose sur la réaction de **Gatterman-Koch**, qui consiste à carbonyler le toluène en aldéhyde p-toluique, puis à oxyder ce dernier en acide téréphtalique.

La carbonylation du toluène correspond à la réaction suivante :

$$CH_3\text{-}C_6H_5 + CO \longrightarrow CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CHO \qquad \Delta H^o_{298} \simeq 15 \text{ kJ/mol}$$

Elle a lieu à **0° C**, sous **$1{,}5.10^6$ Pa abs.**, en présence de trifluorure de bore **BF_3** et d'acide fluorhydrique **HF**, à raison de 1 mole de BF_3 et 5 moles de HF par mole de toluène. On forme d'abord, à basse température (– 25° C), le complexe toluène-HBF_4 en n'utilisant que la moitié du BF_3 nécessaire. On réchauffe vers 0° C pour former le complexe aldéhyde p-toluique–HBF_4. On ajoute le reste du BF_3 et on complète la réaction. Il se forme un peu d'alhéhyde orthotoluique.

La sélectivité molaire pour une conversion par passe de 90 % est de 98 % en aldéhyde p-toluique et 2 % en ortho. Il ne se forme pas d'isomère méta.

Finalement, le complexe aldéhyde toluique-HBF_4 est décomposé par chauffage entre **130 et 180° C** en présence d'un solvant (benzène). On récupère BF_3, HF et le toluène non transformé que l'on recycle ; les aldéhydes o- et p-toluiques sont séparés par cristallisation. L'aldéhyde p-toluique purifié est oxydé à l'air (en solution dans l'acide acétique) en présence d'acétate de **manganèse**, d'acétate de **cobalt** et de **bromure de sodium**, selon la technique utilisée pour le p-xylène. On opère vers **200° C**, sous **$2{,}0.10^6$ Pa abs.**

$$CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + 2\,O_2 \longrightarrow HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + H_2O$$

Ce procédé est actuellement développé en unité pilote de 2 000 t/a à Mizushima au Japon.

Tableau XIII.1

Production d'acide téréphtalique et de téréphtalate de diméthyle.
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du procédé	Oxydation du p-xylène — Acide téréphtalique	Oxydation du p-xylène — Téréphtalate de diméthyle	Oxydation du toluène
Technologie type	Amoco	Witten	Henkel II
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	430	440	480
Consommations par tonne de produit :			
Matières premières :			
p-xylène (t)	0,68	0,63	–
Toluène (t)	–	–	1,35
Méthanol (t)	–	0,38	–
Sous-produit : benzène (t)	–	–	0,5
Produit chimique : acide acétique (kg)	60	–	–
Utilités :			
Vapeur (t)	2	1,5	15
Electricité (kWh)	700	430	300
Combustible (10^6 kJ)	9	6,5	11
Eau de refroidissement (m^3)	220	100	900
Eau de procédé (m^3)	0,2	0,1	20
Eau traitée (m^3)	10	–	–
Azote (Nm^3)	15	–	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	130	90	–
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	8	7	7

Tableau XIII.2

Spécifications commerciales moyennes de l'acide téréphtalique (TPA)
et du téréphtalate de diméthyle (DMT)

	TPA	DMT
Pureté (% pds) mini.		
Equivalent acide (mgKOH/g)	675±2	0,03 maxi.
Cendres ppm (maxi.)	15	
Métaux ppm (maxi.)	10	
Acide formyl-4 benzoïque ppm (maxi.)	25	
Humidité (% pds) maxi.	0,5	
Coloration (Pt-Co) en solution à 5 % dans le D.M.F. maxi.	10	
Température de congélation (° C)		140,6
Aldéhyde ester ppm (maxi.)		30
Couleur fondu (Pt-Co) maxi.		25

I.4. L'OBTENTION D'ACIDE TEREPHTALIQUE A PARTIR DU CHARBON

La nature hautement aromatique de certains charbons bitumineux, avec un rapport C/H_2 de 0,8 environ, peut en faire une source intéressante d'acides benzène-carboxyliques par craquage oxydant. En présence de sels de potassium, ces acides aromatiques sont en grande partie transformés en diacides, essentiellement en position para.

Le procédé, récemment proposé par **Occidental Research Corporation**, consiste à oxyder un charbon bitumineux en présence d'acétate de **potassium** et d'eau, dans un rapport pondéral 1/3,3/10, par de l'oxygène, à **260° C**, sous **10.10^6 Pa abs.**, avec un temps de séjour de 30 min. Le CO_2 formé est évacué en continu et remplacé par de l'oxygène. L'effluent recueilli après réaction est débarrassé de l'acide acétique libre qu'il renferme et le produit restant, mélangé à de l'iodure de **cadmium** (6 % poids du charbon mis en œuvre). On chauffe à **400° C**, en présence de CO_2, sous **4.10^6 Pa abs.**, avec un temps de séjour de 2 h 1/2. Cette opération a pour effet de transformer par isomérisation les sels de potassium ortho en sels de potassium para et par dismutation, le benzoate de potassium en téréphtalate de potassium.

Après différentes opérations de séparation, on obtient l'acide téréphtalique avec un rendement pondéral de 34 % par rapport au charbon de départ. L'acide acétique recueilli est neutralisé au carbonate de potassium et recyclé.

Le procédé, peu sélectif en acide téréphtalique, n'est actuellement pas économique, mais constitue une possibilité intéressante d'utilisation du charbon dans l'avenir.

I.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XIII.1. fournit un ordre de grandeur des investissements et des consommations diverses par tonne de produit pour les principaux types de procédés d'obtention du téréphtalate de diméthyle et de l'acide téréphtalique qualité fibres.

I.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIII.2 fait état des spécifications commerciales moyennes de l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyle utilisés pour l'obtention de fibres.

L'acide téréphtalique et son ester méthylique sont valorisés principalement sous la forme de polyester de l'éthylèneglycol dans les domaines des fibres, des films et des résines ; ils entrent aussi dans la fabrication des polyesters du butylèneglycol (P.B.T.). Parmi les applications diverses, on peut citer la fabrication d'additifs pour lubrifiants, de plastifiants, d'adhésifs. Les usages pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon en 1981 sont donnés dans le tableau XIII.3.

Le tableau XIII.3 donne également les capacités de production de l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyle en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon en 1981.

Tableau XIII.3

Production et consommation d'acide téréphtalique et de téréphtalate de diméthyle en 1981

	Europe de l'Ouest		Etats-Unis		Japon	
	D.M.T.	T.P.A.	D.M.T.	T.P.A.	D.M.T.	T.P.A.
Usages (% produits) :						
Fibres polyesters	90	95	77	82	85	70
Films polyesters	5	4	12	8	8	10
Résines polyesters	–	–	6	6	–	10
Polybutylène téréphtalate	–	–	2	–	–	4
Divers	5	1	3	4	7	6
Total	100	100	100	100	100	100
Production (10^3 t/a)	800	350	1 600	1 015	420	635
Capacité (10^3 t/a)	860	700	1 880	1 360	550	700
Consommation (10^3 t/a)	680	260	1 500	900	360	520

T.P.A. : Acide téréphtalique (Terephtalic acid)
D.M.T. : Téréphtalate de diméthyle (Dimethyl terephtalate).

II. L'ANHYDRIDE MALEIQUE

L'oxydation en phase vapeur du benzène, du n-butane ou des n-butènes constitue la voie industrielle la plus importante de production de l'anhydride maléïque ($d^{20}_{20_{sol}}$ = 1,48, F = 53° C, $E_{1,013}$ = 202° C).

On l'obtient aussi comme sous-produit de la fabrication de l'anhydride phtalique. Parmi ces diverses matières premières, l'oxydation du benzène est restée longtemps le seul mode commercial conduisant à l'anhydride maléïque. L'augmentation du prix du benzène par rapport à celui du butane et des butènes a favorisé ces derniers, plus particulièrement en Europe de l'Ouest.

Quelle que soit la charge utilisée, les procédés d'oxydation sont caractérisés par une exothermicité très importante, nécessitant des installations coûteuses de transfert de chaleur et s'accompagnant d'une importante production d'énergie sous forme de vapeur. Par ailleurs, le manque de sélectivité de ce type de transformation conduit à la coproduction de quantités importantes d'oxydes de carbone, d'eau et de sous-produits partiellement oxydés. Il en résulte que l'étape de récupération et de purification de l'anhydride maléïque est relativement complexe.

II.1. L'OXYDATION DU BENZENE EN PHASE VAPEUR

II.1.1. Le procédé Halcon (Scientific Design) (Fig. XIII.3)

Il représente actuellement les 2/3 de la capacité mondiale de production d'anhydride maléïque.

Les réactions de base sont les suivantes :

$$C_6H_6 + 4\,O_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH - C(=O) \\ \| \quad\quad O \\ CH - C(=O) \end{matrix} + CO_2 + CO + 2\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -\,1\,470 \text{ kJ/mol}$$

$$C_6H_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,CO + 3\,H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -\,2\,320 \text{ kJ/mol}$$

Elles sont fortement exothermiques, de sorte qu'une fois démarrée, l'unité de production est thermiquement autonome et peut même être productrice de vapeur.

La concentration en benzène dans le mélange de charge avec l'air doit être fixée à l'extérieur des limites d'inflammation, qui sont 1,4 et 7,1 % en volume à 25° C. On opère en dessous de la limite inférieure à 1,2–1,3 % en volume. Le catalyseur, disposé en lit fixe, est constitué de **pentoxyde de vanadium** et d'**oxyde de molybdène,** déposés sur un support de faible surface (alumine) ; il contient en outre du pentoxyde de phosphore qui stabilise le catalyseur.

La réaction a lieu entre **350 et 400° C,** sous **0,1 à 0,2.10^6 Pa abs.,** dans un réacteur multitubulaire, refroidi par une circulation externe d'un sel fondu permettant la production de vapeur haute pression. Le temps de contact est de l'ordre de 0,1 s.



*

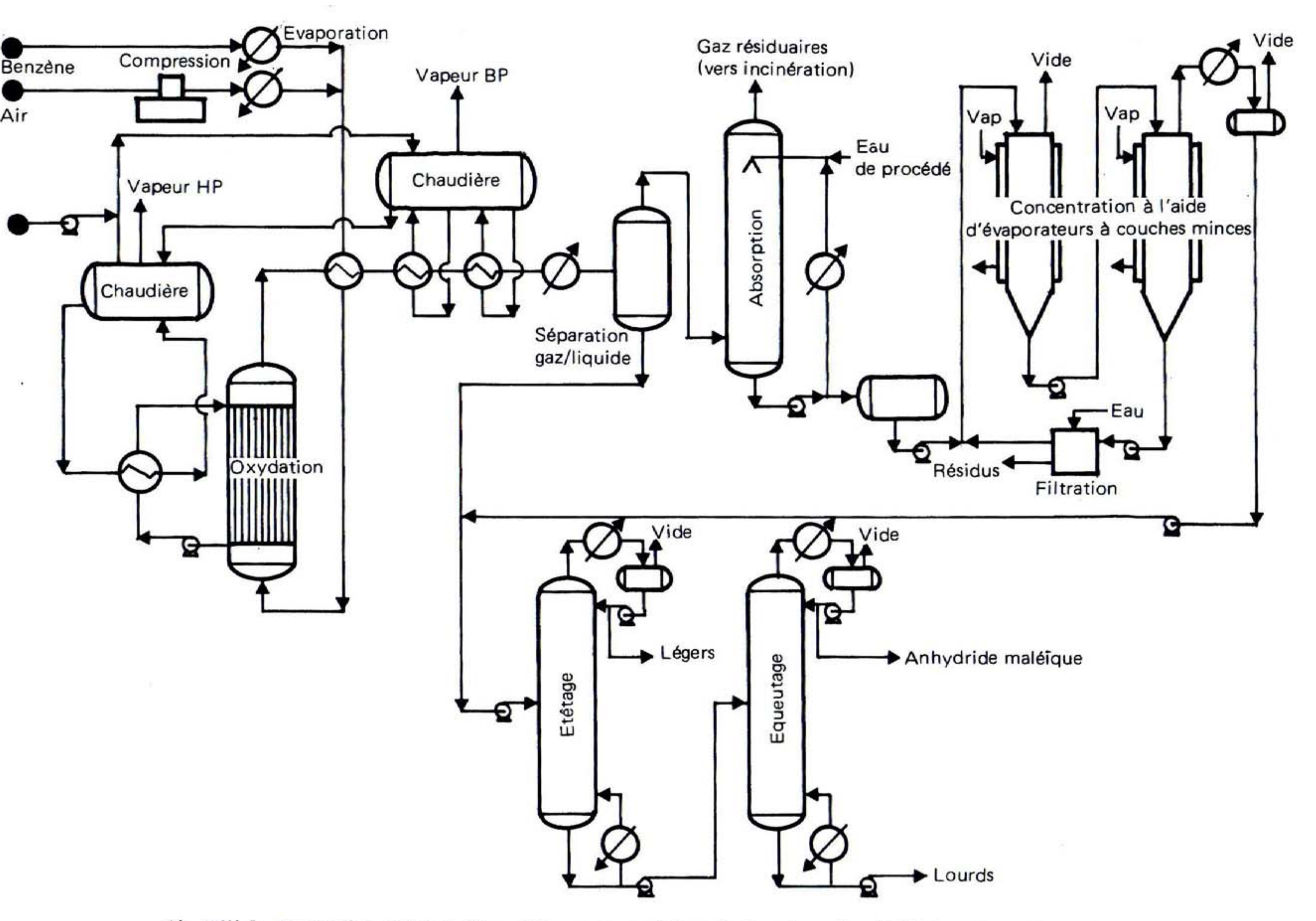


Fig. XIII.3. Production d'anhydride maléique par oxydation du benzène. Procédé Halcon-Scientific Design.

La conversion par passe du benzène atteint 95 % et la sélectivité molaire en anhydride maléïque 67 %, ce qui correspond à un rendement par passe de 64 %.

L'effluent gazeux du réacteur, qui contient environ 1 % volume d'anhydride maléïque, est refroidi par passage dans une série d'échangeurs qui assurent le préchauffage de la charge et l'obtention de vapeur basse pression. Un refroidissement final vers 60° C permet de récupérer directement près de 50 % de l'anhydride maléïque sous forme liquide. La phase gazeuse est dirigée vers une tour d'absorption où le reste de l'anhydride est récupéré sous forme d'acide par lavage à l'eau. Les gaz résiduels sont incinérés pour éviter de rejeter à l'atmosphère du benzène non transformé. La solution d'acide maléïque est concentrée et déshydratée en anhydride directement dans des évaporateurs à couches minces opérant sous vide (60 à 30 kPa abs.) ou par l'intermédiaire d'un agent entraînant l'eau (o- ou m-xylène) par distillation hétéroazéotropique (20 plateaux). L'anhydride maléïque initialement condensé et celui qui résulte de la déshydratation sont réunis et distillés sous vide dans deux colonnes, l'une d'étêtage (20 kPa abs.) et l'autre d'équeutage (10 kPa abs.), ayant chacune de l'ordre de 20 à 25 plateaux.

II.1.2. Les autres procédés

Les autres procédés d'oxydation du benzène se distinguent le plus souvent du procédé Halcon par la technique utilisée pour récupérer et purifier l'anhydride maléïque. C'est le cas des procédés **Veba Chemie** (ex procédé **Bayer-Rhuröl**), **Lonza et U.C.B.** Dans le procédé Veba, on parvient à condenser près de 90 % de l'anhydride maléïque contenu dans l'effluent du réacteur, en alimentant celui-ci en air sec et en refroidissant les produits en dessous du point de fusion de l'anhydride. Le procédé U.C.B. utilise un catalyseur qui, à 375° C, permet d'atteindre une sélectivité molaire de 95 % en anhydride maléïque.

II.2. L'OXYDATION DU n-BUTANE (Fig. XIII.4)

La première unité industrielle utilisant le n-butane pour la fabrication d'anhydride maléïque fut démarrée par **Monsanto** en 1974. A cette époque, 20 % de la capacité de production d'anhydride maléïque de cette compagnie est passée du benzène au butane. Depuis, trois autres producteurs aux Etats-Unis (Amoco, Ashland et Denka Chemical), et deux en Europe de l'Ouest (Bayer et Hüls) ont effectué une démarche similaire, de sorte qu'actuellement près de 30 % des capacités installées dans le monde opèrent selon cette voie. L'oxydation du n-butane se fait en phase vapeur, dans un réacteur multitubulaire, sur un lit fixe de catalyseur à base de **phosphore**, de **vanadium** et de **fer** déposés sur un support de silice alumine.

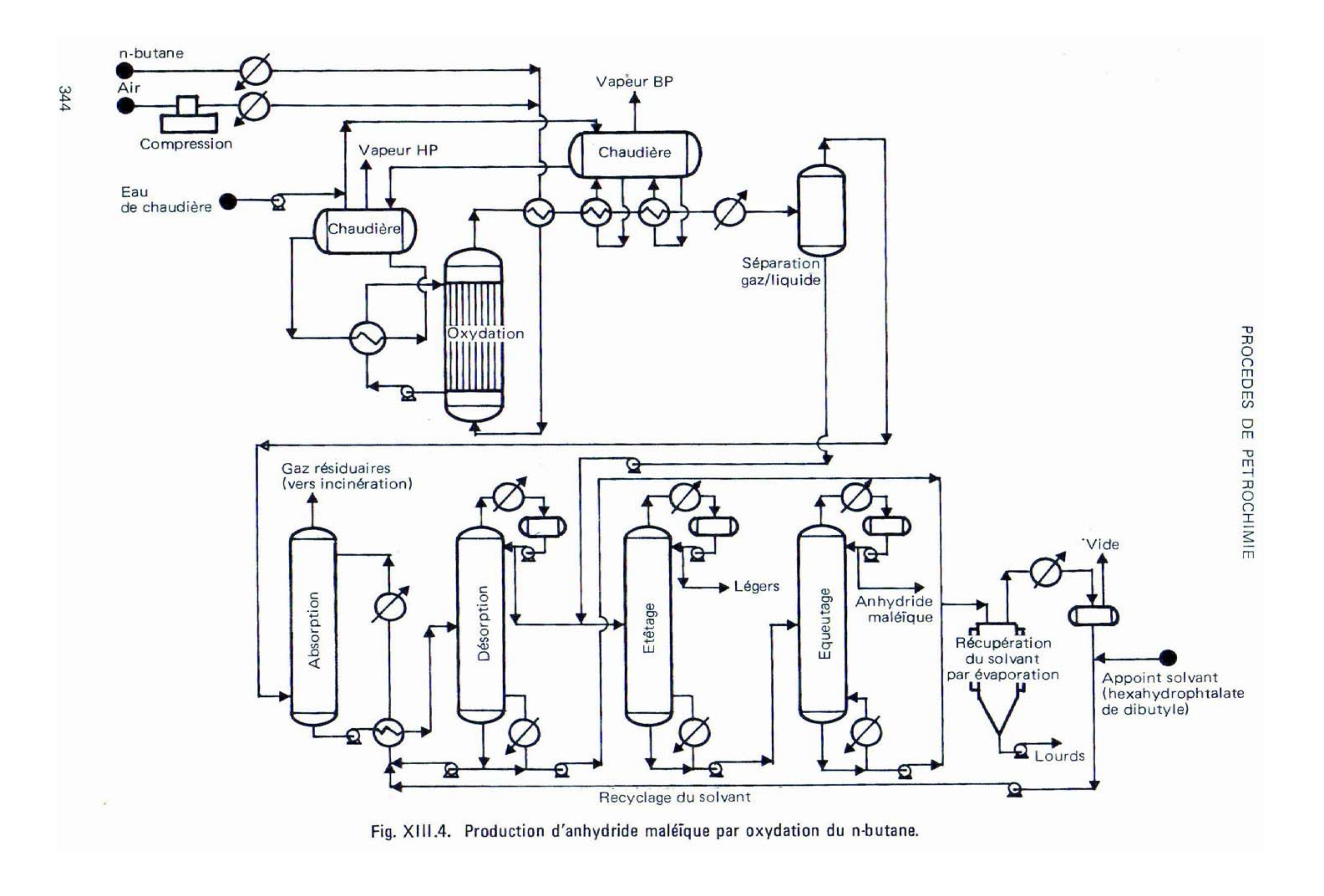


Fig. XIII.4. Production d'anhydride maléique par oxydation du n-butane.

La réaction principale est la suivante :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + 7/2\,O_2 \rightarrow \begin{matrix} HC - C(=O) \\ \| \quad\quad \diagdown O \\ HC - C(=O) \end{matrix} + 4\,H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = -\ 1\,240\ kJ/mol$$

Elle s'accompagne de la combustion secondaire de la charge :

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + 11/2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,CO + 5\,H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = 2\,090\ kJ/mol$$

Un des avantages présentés par la conversion du butane tient à ce que tous les atomes de carbone qu'il contient se retrouvent théoriquement dans l'anhydride, alors que dans le cas du benzène deux d'entre eux sont perdus sous forme de CO_2.

Les conditions opératoires sont peu différentes de celles des anciens procédés partant du benzène, ce qui autorise les remodelages d'unités.

La différence essentielle se rencontre au niveau de la récupération de l'anhydride maléîque par condensation partielle des produits de la transformation. En effet, dans le cas du n-butane, la quantité d'eau obtenue par mole d'anhydride formée est deux fois plus élevée que dans celui du benzène. Cette plus forte teneur en eau de l'effluent limite la température à laquelle on peut le refroidir, et ainsi environ 30 à 35 % de l'anhydride peut être condensé avant d'atteindre la température de rosée de l'eau.

La fraction contenue dans les gaz est récupérée soit par lavage à l'eau, soit par absorption dans un solvant organique (hexahydrophtalate de dibutyle). Dans le premier cas, l'eau est retirée dans des évaporateurs à couches minces opérant sous vide ; dans le second, le solvant est régénéré par entraînement à la vapeur par rebouillage. L'anhydride maléîque aux spécifications est obtenu par distillation sous vide partiel dans deux colonnes d'étêtage et d'équeutage de 20–25 plateaux chacune.

Parmi les sociétés ayant participé à la mise au point d'un procédé partant du butane, on peut citer **Amoco, Chevron, Mobil Oil, Petrotex et Standard Oil.** De plus, **Badger** d'une part, **Lummus-Alusuisse Italia, Standard Oil et U.C.B.** d'autre part, mettent actuellement au point des procédés d'oxydation du n-butane en lit fluidisé.

II.3. L'OXYDATION DES n-BUTENES

Le premier procédé qui ait utilisé les n-butènes pour la fabrication de l'anhydride maléïque fut celui de **Petrotex** aux Etats-Unis au début des années 50 ; mais, actuellement, seuls l'Europe de l'Ouest et le Japon emploient encore cette charge pour 40 % environ de leur production, ce qui représente de l'ordre de 5 % des capacités installées dans le monde.

Pour ce faire, on a recours à la coupe C_4 de vapocraquage de naphta, débarrassée du butadiène et de l'isobutène, et renfermant approximativement 90 % poids de butène-1 et butène-2 cis et trans et 10 % de butanes.

Le catalyseur est un mélange d'**oxydes de molybdène,** de **vanadium** et de **phosphore.**

La réaction principale, dans le cas du butène-1, est la suivante :

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2+3O_2 \rightarrow \begin{array}{l} HC-C{=}O \\ \;\,\| \qquad\quad \diagdown \\ \;\,\| \qquad\qquad O \\ \;\,\| \qquad\quad \diagup \\ HC-C{=}O \end{array} + 3H_2O$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\ 1\,130 \text{ kJ/mol}$$

Elle s'accompagne de la réaction de combustion suivante :

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2+5O_2 \rightarrow 2CO_2+2CO+4H_2O$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\ 1\,980 \text{ kJ/mol}$$

et de différentes autres transformations parasites, conduisant à la formation de produits oxydés divers (aldéhydes butyrique et crotonique, acides propionique, acétique, acrylique, etc.).

En fonctionnement normal, le butane de la charge n'est pratiquement pas oxydé ; il est brûlé avec les gaz résiduaires pour la production de vapeur. Les conditions opératoires sont très voisines de celles mises en œuvre dans l'oxydation du benzène. **B.A.S.F.** utilise un réacteur multitubulaire à lit fixe refroidi par une circulation externe de sel fondu, qui opère entre **360 et 440° C** et assure la production de vapeur haute pression.

La sélectivité en anhydride maléïque par rapport aux butènes oxydables est voisine de 50 % mole.

Bayer, dans son unité de 10 000 t/a à Uerdingen, met en œuvre une technologie similaire.

Par contre, **Mitsubishi,** dans une unité de 18 000 t/a à Mizushima, recourt à un réacteur en lit fluidisé avec un catalyseur semblable à celui des procédés à lit fixe (Fig. XIII.5).

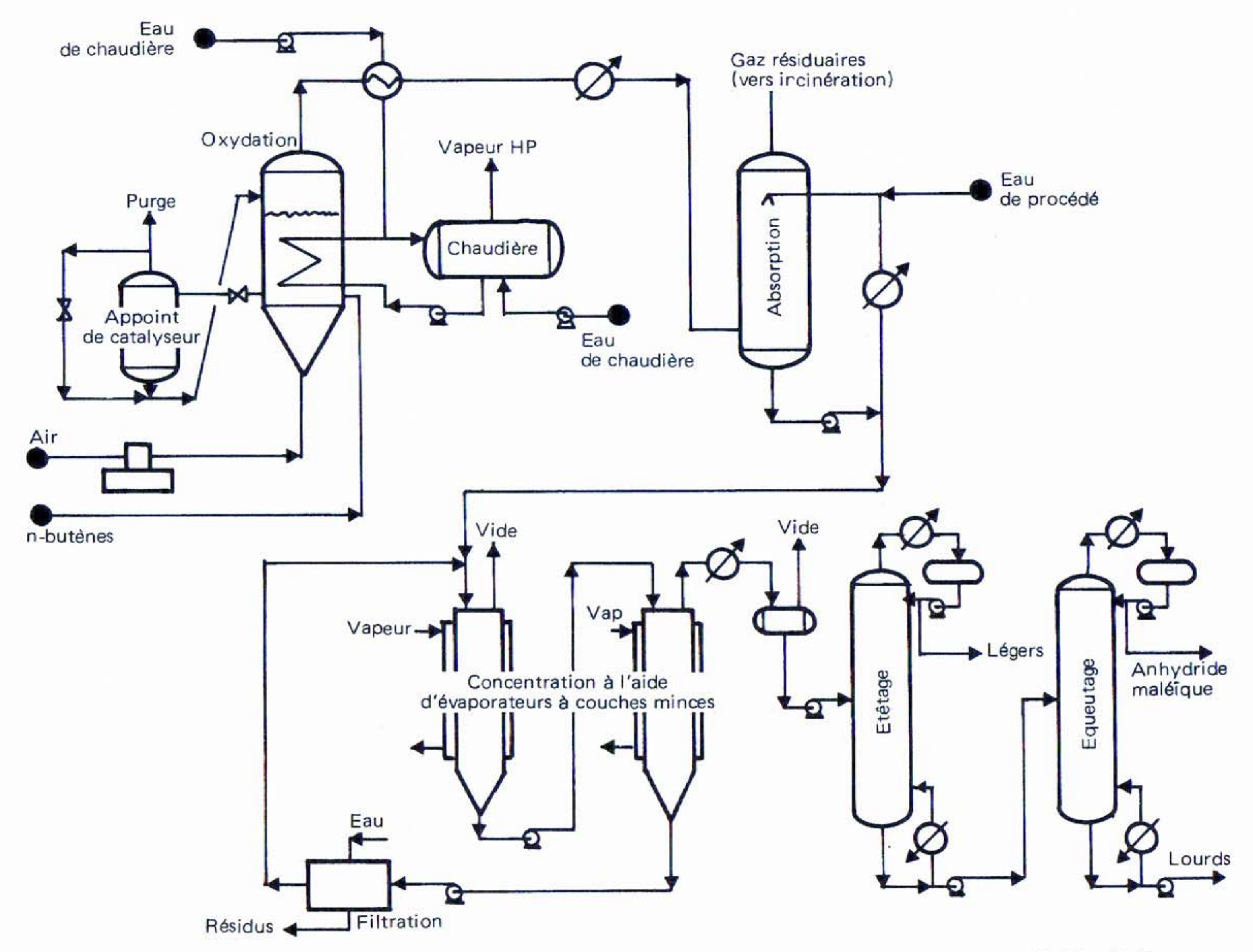


Fig. XIII.5. Production d'anhydride maléique par oxydation des n-butènes en lit fluidisé. Procédé Mitsubishi.

La technique du lit fluidisé présente plusieurs avantages. Elle facilite notamment l'évacuation des calories dégagées par la transformation et le contrôle de la température ; elle permet d'opérer sans danger d'explosion à des concentrations en n-butènes dans l'air situées à l'intérieur du domaine d'inflammabilité (entre 1,4 et 9 % en volume), ce qui autorise des conversions par volume de réacteur plus importantes.

Dans ce type de procédé, on ne recueille pas directement, après refroidissement, une partie de l'anhydride maléïque par condensation ; il est en totalité récupéré par absorption dans l'eau. La solution diluée à 40 % poids d'acide maléïque est alors concentrée sous vide. L'anhydride maléïque est ensuite purifié par distillation dans deux colonnes éliminant successivement les légers puis les lourds.

II.4. LA COPRODUCTION D'ANHYDRIDE MALEIQUE DANS LA FABRICATION DE L'ANHYDRIDE PHTALIQUE

Cette source d'anhydride maléïque représente moins de 2 % de la production mondiale, mais environ 10 % de celle de l'Europe de l'Ouest.

La fabrication de l'anhydride phtalique par oxydation du naphtalène ou de l'o-xylène s'accompagne de la production de 5 à 6 % d'anhydride maléïque, qui peut être récupéré dans les eaux usées de l'unité. Celles-ci peuvent être concentrées jusqu'à contenir 15 à 20 % d'anhydride maléïque et 5 % environ d'autres acides (phtalique, benzoïque, citraconique). **U.C.B.** a mis au point un procédé qu'il utilise dans son unité d'anhydride phtalique d'Ostende, d'où il extrait 3 000 t/a d'anhydride maléïque.

B.A.S.F. a développé une technologie similaire, lui permettant de coproduire respectivement 3 000 et 2 000 t/a d'anhydride maléïque dans ses unités d'anhydride phtalique de Ludwighafen et de Leverkusen.

II.5. LA PRODUCTION D'ACIDE FUMARIQUE

Les divers procédés d'obtention d'anhydride maléïque peuvent assurer la production simultanée d'acide fumarique, isomère de l'acide maléïque, par traitement d'une fraction variable du soutirage de l'absorbeur :

$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOOC-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

acide maléïque — acide fumarique

L'isomérisation se fait en solution aqueuse à **100° C**, en présence de **bromure d'ammonium** et de **persulfate d'ammonium**, ou d'**acide chlorhydrique**, ou encore de **thiourée.**

On obtient l'acide fumarique pur par refroidissement du milieu réactionnel, essorage, lavage et séchage des cristaux obtenus.

L'acide fumarique est employé dans la fabrication des résines polyesters, des adhésifs et des additifs alimentaires (acide malique obtenu par hydratation de l'acide fumarique).

II.6. DONNEES ECONOMIQUES

Les données économiques relatives à la production d'anhydride maléïque à partir de benzène, de n-butane et de coupes C_4 oléfiniques sont rassemblées dans le tableau XIII.4.

Tableau XIII.4

Production d'anhydride maléïque. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 30 000 t/a

Nature du procédé	Oxydation du benzène en lit fixe	Oxydation du n-butane en lit fixe	Oxydation des n-butènes en lit fixe
Technologie type	Scientific Design	Bayer	B.A.S.F.
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	150	165	140
Consommations par tonne d'anhydride maléïque :			
Matières premières :			
Benzène (t)	1,18	–	–
n-butane (t)	–	1,29	–
n-butènes (t)	–	–	1,30
Utilités :			
Vapeur (t)	(–) 4,5	(–) 8,0	(–) 5,5
Electricité (kWh)	1 500	1 900	2 000
Eau de refroidissement (m^3)	280	350	360
Azote (Nm^3)	10	10	10
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	90	100	40
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	4	4

II.7. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIII.5 donne les spécifications commerciales moyennes de l'anhydride maléïque.

Tableau XIII.5

Spécifications commerciales moyennes de l'anhydride maléïque

Pureté (% pds) mini.	99,5
Température de fusion (° C) mini.	52,5
Coloration à l'état fondu (Pt-Co) maxi.	20
Cendres (ppm) maxi.	20
Solubilité dans l'eau (4 g/10 ml H_2O)	Solution totale et claire

Les principaux usages de l'anhydride maléïque en 1981 sont donnés en pourcents dans le tableau XIII.6. Ce même tableau fournit les capacités de production pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon en 1981.

Tableau XIII.6

Production et consommation d'anhydride maléïque en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Résines polyesters insaturées	70	55	50
Additif pour lubrifiants	10	15	12
Agriculture/alimentation	5	10	8
Chimie fine	8	10	14
Divers (acides, etc.)	7	10	16
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Benzène	67	72	64
n-butane	23 (1)	28 (1)	14
Butènes	5	–	22
Coproduit de l'anhydride phtalique	5	–	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	115	133	57
Capacité (10^3 t/a)	215	190	70
Consommation (10^3 t/a)	100	140	50

(1) En 1982, la reconversion au butane des diverses unités employant le benzène comme matière première a sensiblement modifié la répartition en pourcents de 1981 qui devient ainsi 45/45 pour l'Europe de l'Ouest et 50/50 pour les Etats-Unis.

(2) La capacité de production mondiale a atteint 570 000 t/a en 1982 contre 350 000 t/a en 1981.

III. L'ANHYDRIDE PHTALIQUE

L'anhydride phtalique (d_4^{20} = 1,527, F = 131° C, sublimation à 284,5° C sous 101,3 kPa abs.) est fabriqué industriellement à partir du naphtalène ou de l'o-xylène par des techniques d'oxydation sensiblement analogues.

Le naphtalène d'origine carbochimique, seul utilisé jusqu'à la fin de la seconde guerre mondiale, a été par la suite concurrencé par l'o-xylène, disponible en quantités notables dans les coupes pétrolières ; puis l'apparition du naphtalène d'origine pétrolière a redonné un certain intérêt à la matière première initiale, de sorte que, en 1965, 80 % des charges employées étaient du naphtalène, dont la moitié environ avait une origine pétrolière. Actuellement, la situation s'est inversée et, dans le monde, l'o-xylène intervient pour plus de 80 % dans la synthèse de l'anhydride phtalique. La majorité des procédés utilisant le naphtalène ou l'o-xylène opèrent en phase vapeur, mais on utilise aussi la phase liquide.

III.1. LES PROCEDES D'OXYDATION EN PHASE VAPEUR

III.1.1. Caractéristiques communes de ces procédés

III.1.1.1. La synthèse proprement dite :

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

— *Pour le naphtalène :*

$$C_{10}H_8 + 9/2\ O_2 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2O + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

$$\Delta H^o_{298} = -\ 1\ 790\ \text{kJ/mol}$$

avec comme réactions de dégradation principales :

$$C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O$$

$$C_{10}H_8 + 9 O_2 \rightarrow (HC{-}CO)_2O + 6 CO_2 + 3 H_2O$$

— *Pour l'o-xylène :*

$$C_6H_4(CH_3)_2 + 3\,O_2 \longrightarrow C_6H_4(CO)_2O + 3\,H_2O_{liq.}$$

$$\Delta H^{o}_{298} = -\ 1\ 780\ \text{kJ/mol}$$

On observe aussi, comme phénomène parasite, la combustion totale et la formation d'anhydride maléïque.

Les réactions précédentes, très exothermiques, se déroulent en présence de catalyseur disposé :

— Soit en **lit fixe** dans des réacteurs multitubulaires comprenant de 5 000 à 20 000 tubes. L'évacuation des calories est alors réalisée au moyen d'un fluide caloporteur qui est soit un bain de sels fondus (nitrate-nitrite), soit l'eutectique sodium-potassium opérant entre 360 et 420° C.

— Soit en **lit fluidisé** traversé par des éléments de refroidissement (serpentins, etc.).

Les calories dégagées sont utilisées à la production de vapeur haute pression.

L'exothermicité atteint théoriquement 10 500 kJ/kg d'anhydride phtalique, mais, pratiquement elle s'élève à près de 17 000 kJ/kg, compte tenu de la combustion totale. Dans les procédés haute température, elle est ainsi de 7 100 kJ/h.l de catalyseur.

Les systèmes catalytiques sont à base de **pentoxyde de vanadium** et de **dioxyde de titane** supportés ; leur durée de vie dépend des conditions opératoires et se situe entre deux et trois ans.

L'oxydation se fait à l'air. Le rapport molaire air/hydrocarbure est généralement compris entre 60 et 120, afin de travailler au-delà de la limite pauvre du domaine d'inflammabilité (moins de 1,7 % mole d'o-xylène par mole d'air) et d'éviter la dégradation du catalyseur, qui doit toujours opérer en présence d'une quantité minimale d'oxygène.

III.1.1.2. La récupération et la purification du produit

La méthode actuellement la plus utilisée pour récupérer l'anhydride phtalique de l'effluent du réacteur consiste à le faire passer dans des systèmes cycliques de condenseurs. Dans les uns, fonctionnant en cristalliseurs, l'anhydride se solidifie en se refroidissant dans des tubes à ailettes, alors que l'on introduit dans les autres de l'huile chaude pour faire fondre leur contenu et récupérer le produit préalablement déposé.

On peut ainsi recueillir jusqu'à 99,5 % de l'anhydride phtalique contenu dans l'effluent.

Les gaz résiduaires qui contiennent la majeure partie de l'anhydride maléïque coproduit sont lavés à l'eau avant d'être envoyés à l'atmosphère ou brûlés. Les eaux de lavage renferment en outre de petites quantités d'acides phtalique, benzoïque et citraconique.

L'acide maléïque est récupéré sous forme d'anhydride (voir chapitre XIII, paragraphe II.4).

L'anhydride phtalique brut, pur à 99–99,5 % poids, contient différents acides (phtalique, maléïque, benzoïque) ; il est chauffé à la pression atmosphérique dans le but de déshydrater l'acide phtalique et de transformer les impuretés colorées en produits de haut point d'ébullition plus aisés à éliminer.

On procède ensuite à une distillation sous vide dans deux colonnes successives. Dans la première, l'anhydride maléïque et les acides benzoïque et toluique sont obtenus en distillat ; dans la seconde, l'anhydride phtalique est recueilli en tête. Les résidus de haut point d'ébullition sont éliminés en fond de la seconde colonne. Dans toute cette section de distillation, les lignes doivent être tracées à la vapeur et les pompes chauffées.

Dans les parties de l'installation en contact avec les acides (phtalique, maléïque, benzoïque), il est nécessaire d'utiliser de l'acier inoxydable.

III.1.2. Les divers types de procédés

On distingue parmi les procédés en phase vapeur :

– *Les procédés en lit fixe :*

Il existait autrefois deux types de procédés en lit fixe, caractérisés par le fait que les uns opéraient à basse température **(350–390° C)** et à **faible vitesse spatiale,** les autres à haute température **(450–550° C)** et **grande vitesse spatiale,** ces derniers ayant un rendement plus faible que les précédents.

Les progrès réalisés dans les catalyseurs permettent dorénavant, en opérant entre **380 et 400° C,** d'atteindre des vitesses spatiales importantes en conservant les rendements élevés des procédés basse température. Parmi ces technologies, on peut citer celles de **B.A.S.F., Flatilal, Japan Catalytic Chemical, Lonza, Mitsui Toatsu, Mizushima Petrochemical, Rhône-Poulenc, Ruhröl, Scientific Design, Veba, Von Heyden,** etc.

– *Les procédés en lit fluide :*

Ils utilisent surtout le naphtalène, leur rendement est inférieur à ceux des procédés en lit fixe, notamment lorsqu'ils mettent en œuvre l'o-xylène. Le principal représentant de ces techniques est **Sherwin-Williams/Badger.**

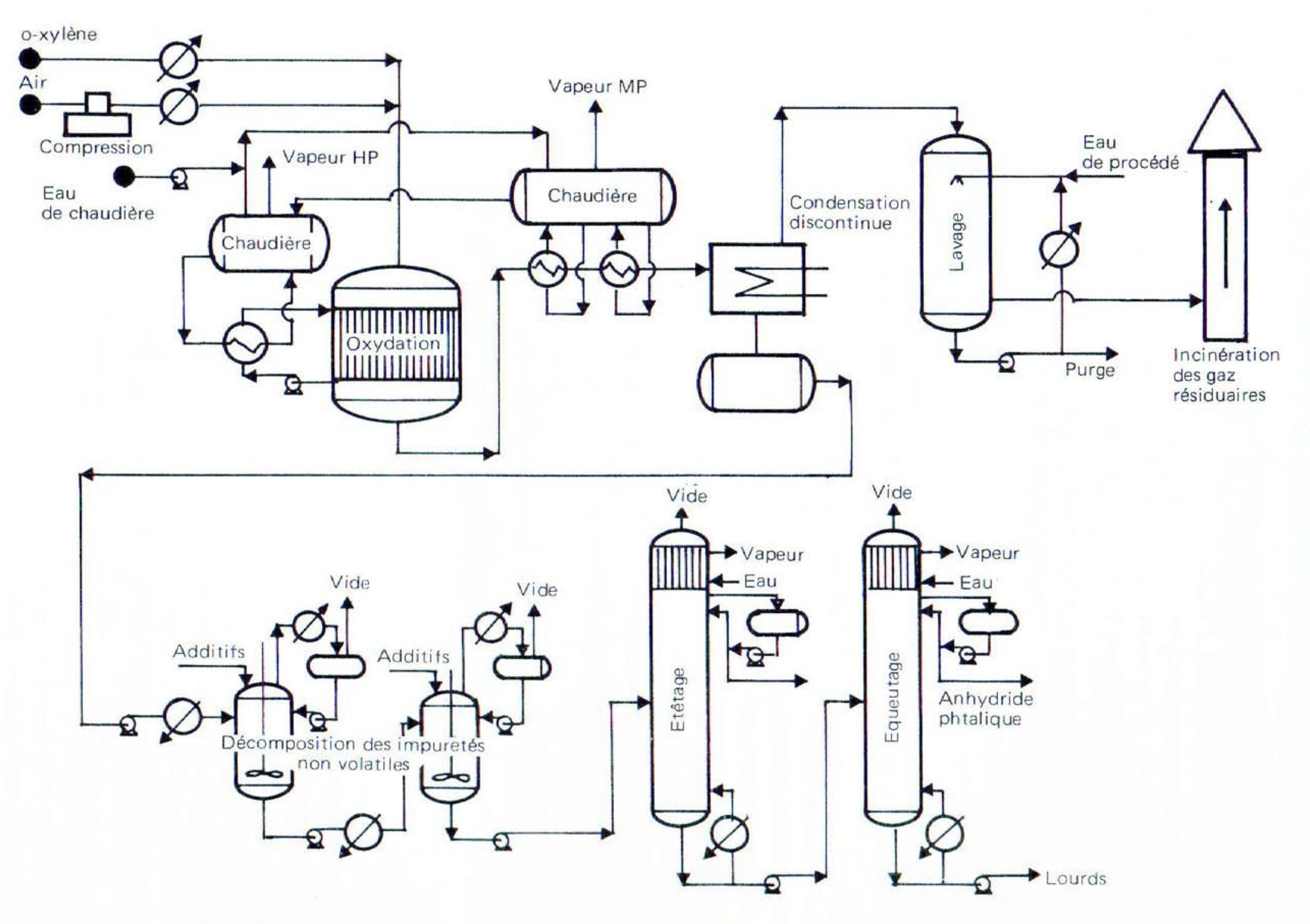


Fig. XIII.6. Production d'anhydride phtalique par oxydation à l'air en lit fixe de l'o-xylène. Procédé B.A.S.F.

III.1.2.1. Le procédé B.A.S.F. en lit fixe (Fig. XIII.6)

L'o-xylène, préchauffé à 140–150° C, et l'air, filtré, comprimé et préchauffé à 160° C, sont introduits dans le réacteur multitubulaire constitué de 15 000 tubes de 2,5 cm de diamètre et de 3,2 m de hauteur. La température est maintenue à 380° C par circulation de sel fondu ; un système d'échangeurs disposés sur le circuit de fluide caloporteur permet de produire de la vapeur haute pression ($6,0.10^6$ Pa abs.).

Le catalyseur est un mélange d'oxydes de vanadium et de titane déposés sur un support inerte et non poreux.

Le rendement molaire en anhydride phtalique atteint 74 % de la stœchiométrie, en utilisant de l'o-xylène à 95 %.

L'effluent gazeux du réacteur est tout d'abord refroidi avec production de vapeur moyenne pression (1.10^6 Pa abs.), les gaz résiduaires étant lavés à l'eau avant d'être envoyés à l'atmosphère. Puis le produit passe dans des condenseurs discontinus, où il est fondu à 130° C et envoyé dans une cuve de stockage.

Le produit brut subit un prétraitement sous vide en présence d'additifs pour décomposer les impuretés non volatiles (polymères et produits colorés). Il passe ensuite dans une première colonne à distiller sous vide (15 kPa abs.) séparant en tête l'anhydride maléïque et les acides benzoïque et toluique, puis dans une seconde colonne qui permet de recueillir en tête l'anhydride phtalique à 99,5 % poids.

III.1.2.2. Le procédé Sherwin-Williams/Badger en lit fluide (Fig. XIII.7)

Le naphtalène pur (F $>$ 80° C) est admis à l'état liquide à la base du lit catalytique contenu dans le réacteur. Il est immédiatement vaporisé et dispersé dans le milieu solide, où il entre en contact sur le catalyseur chaud avec de l'air introduit sous une grille située à la base du dispositif. La vaporisation du naphtalène et son oxydation en anhydride phtalique ont lieu à une température uniforme, comprise entre 340 et 385° C, en raison de l'agitation intense du milieu réactionnel créé par le lit fluidisé. Le catalyseur est constitué d'oxyde de vanadium déposé sur gel de silice.

La chaleur de la réaction est éliminée par circulation d'eau dans des tubes disposés dans le lit catalytique, avec production de vapeur haute pression. Les particules solides entraînées par le courant gazeux sortant du réacteur sont retenues sur une série de filtres en céramique et renvoyées dans le milieu réactionnel.

L'anhydride phtalique formé est condensé à l'état liquide et solide ; il est ensuite dirigé vers la section de purification, où il est soumis à un traitement thermique, destiné à décomposer les impuretés non volatiles susceptibles d'amener une coloration du produit final, puis à une distillation sous vide. Les rendements en anhydride phtalique ne sont pas aussi élevés que ceux des procédés en lit fixe, notamment ceux partant d'o-xylène.

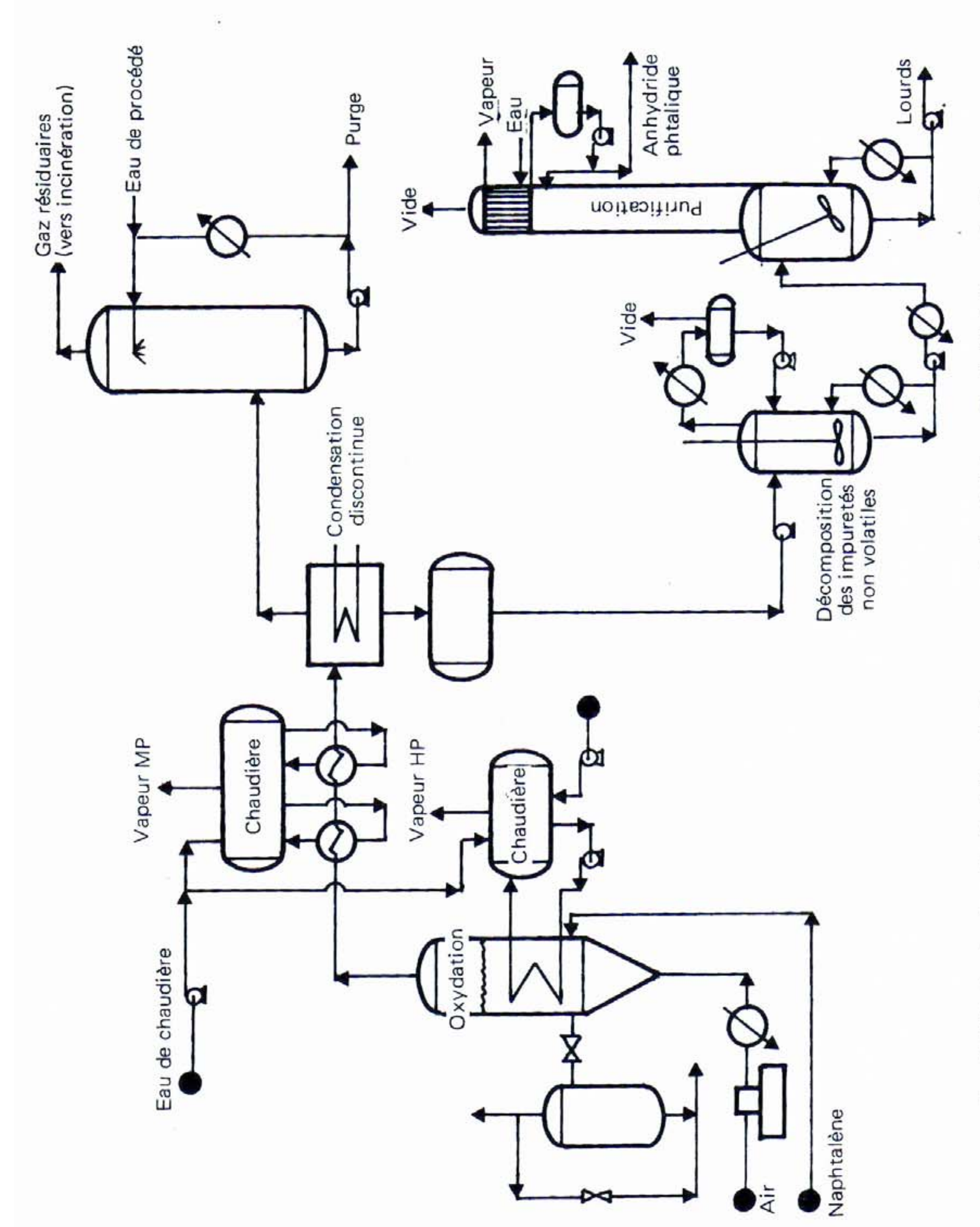


Fig. XIII.7. Production d'anhydride phtalique par oxydation à l'air en lit fluidisé du naphtalène. Procédé Sherwin-Williams/Badger.

III.2. L'OXYDATION DE L'o-XYLENE EN PHASE LIQUIDE

Un procédé en phase liquide, apparenté à celui d'Amoco d'oxydation du p-xylène, a été mis en œuvre par **Rhône-Poulenc** depuis 1939 dans son usine de Chauny. Cette technique a été remplacée par un procédé dit à basse consommation d'énergie opérant en lit fixe, en phase vapeur. L'unité de 19 000 t/a construite en 1971 a été complétée par celle de 45 000 t/a installée en 1975.

III.3. DONNEES ECONOMIQUES

Diverses informations d'ordre économique, relatives à la production d'anhydride phtalique à partir d'o-xylène et de naphtalène sont rassemblées dans le tableau XIII.7.

Tableau XIII.7

Production d'anhydride phtalique. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 50 000 t/a

Nature du procédé	Oxydation de l'o-xylène		Oxydation du naphtalène
	Conventionnel	Optimisé en énergie	
Technologie type	Von Heyden	B.A.S.F./R.P.	Badger
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	130	115	145
Consommations par tonne d'anhydride phtalique :			
Matières premières :			
o-xylène (t) (95 %)	0,95	0,97	–
Naphtalène (t)	–	–	1,03
Utilités :			
Vapeur (t)	(–) 2,5	(–) 3,5	(–) 4,0
Electricité (kWh)	920	200	500
Eau de refroidissement (m^3)	250	–	40
Eau de procédé (m^3)	5	5	5
Azote (Nm^3)	10	30	10
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	70	100	120
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	4	4

III.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIII.8 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes de l'anhydride phtalique.

Ses principaux usages pour 1981 sont donnés en pourcents dans le tableau XIII.9 ; ce même tableau indique les productions, capacités et consommations en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon à la même époque.

Tableau XIII.8
Spécifications commerciales moyennes de l'anhydride phtalique

Pureté (% pds) mini.	99,0
Température de fusion (^{o} C)	131,0
Couleur à l'état fondu :	
initiale à 250° C (Pt-Co)	10
stabilité 2 h à 250° C (Pt-Co)	30
Acide phtalique (ppm) maxi.	1 000
Acide maléïque (ppm) maxi.	3 000
Acide benzoïque (ppm) maxi.	1 000
Naphtoquinone (ppm) maxi. (1)	2
Solubilité dans le benzène (1 g dans 20 g à 25° C)	Complètement soluble

(1) Pour l'anhydride phtalique obtenu à partir de naphtalène.

Tableau XIII.9
Production et consommation d'anhydride phtalique en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Plastifiants	65	52	64
Résines polyesters insaturées	13	24	18
Résines alkydes	18	20	14
Divers (1)	4	4	4
Total	100	100	100
Usages (% produits) :			
o-xylène	93	71	80
Naphtalène	7	29	20
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	695	395 (2)	255
Capacité (10^3 t/a)	1 100	570	420
Consommation (10^3 t/a)	625	390	235

(1) Teintures, pigments, etc. (2) 50 % à usage captif.

IV. LE BUTANEDIOL-1,4

IV.1. LES DIFFERENTS PROCEDES DE SYNTHESE

Le butanediol-1,4 : $HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH$ (F = 20,2° C, $E_{1,013}$ = 228° C, d_4^{20} = 1,017) est fabriqué industriellement, pour plus de 90 % de sa production mondiale, à partir d'acétylène. Le procédé utilisé a été développé en Allemagne par **Reppe**, au cours de la dernière guerre mondiale dans le but de synthétiser, par déshydratation du diol, le butadiène nécessaire à la fabrication du caoutchouc synthétique : le buna.

IV.1.1. L'éthynylation du formol

Elle consiste à faire réagir le formol sur l'acétylène en présence d'un catalyseur à base de **cuivre.** La réaction d'**éthynylation** conduit à l'obtention de butynediol-1,4 et de quelques pourcents d'alcool propargylique résultant de la condensation d'une seule molécule de formol. Dans une seconde étape, le butynediol-1,4 est hydrogéné en butanediol-1,4.

Les transformations concernées sont les suivantes :

$$HC \equiv CH + HCHO \rightarrow HC \equiv C - CH_2OH$$

$$HC \equiv C - CH_2OH + HCHO \rightarrow HOCH_2 - C \equiv C - CH_2OH$$

$$HOH_2C - C \equiv C - CH_2OH + 2H_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

Actuellement, trois producteurs aux Etats-Unis et deux en Allemagne de l'Ouest font appel à ce procédé, évidemment amélioré depuis sa conception en 1930.

IV.1.2. Les procédés partant du butadiène

Au Japon, les techniques industrialisées utilisent le butadiène. **Mitsubishi** met en œuvre l'**acétoxylation** et **Toyo Soda**, la **chloration** du butadiène selon les réactions suivantes :

– *Pour l'acétoxylation :*

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2\,CH_3COOH + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3COO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - OCOCH_3 + H_2O$$

$$CH_3COOCH_2 - CH = CH - CH_2OCOCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3COO - (CH_2)_4 - OCOCH_3$$

$$CH_3COO - (CH_2)_4 - OCOCH_3 + 2H_2O \rightarrow HOCH_2 - (CH_2)_4 - CH_2OH + 2CH_3COOH$$

– *Pour la chloration :*

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl$$

$$ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl + 2OH^- \rightarrow OHCH_2 - CH = CH - CH_2OH + 2Cl^-$$

$$OHCH_2 - CH = CH - CH_2OH + H_2 \rightarrow HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH$$

IV.1.3. Les procédés transformant l'anhydride maléïque

Enfin, l'anhydride maléïque constitue une troisième matière de base pour la synthèse du butanediol-1,4, qui a été mise en œuvre industriellement par **Nippon Hydrofuran**, filiale de Mitsubishi, et par **I.C.I.**, mais ces unités ont dû être arrêtées en raison du prix trop élevé de l'anhydride maléïque :

$$\text{anhydride maléïque } (HC=CH,\ C(=O)-O-C(=O)) + H_2 \longrightarrow \begin{matrix} H_2C - CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown O \\ H_2C - C \diagup \\ \quad\quad \| O \end{matrix} \quad \text{Butyrolactone}$$

$$\downarrow + H_2$$

$$\begin{matrix} H_2C - CH_2OH \\ | \\ H_2C - CH_2OH \end{matrix}$$

IV.1.4. Les autres voies d'obtention du butanediol-1,4 susceptibles d'être industrialisées

De très nombreux autres procédés de synthèse du butanediol ont été proposés, au départ de butadiène, mais aussi d'éthylène ou de propylène. Aucun d'entre eux n'a connu pour l'instant, de développement industriel.

IV.1.4.1. La transformation du butadiène

– En partant du butadiène, **Phillips et Amoco** ont proposé la bromation qui conduit au dibromo-1,4 butène, hydrolysé ensuite en butanediol comme dans le procédé par chloration.

– On a envisagé aussi la polyperoxydation du butadiène, suivie de l'hydrogénolyse du polyperoxyde :

$$n(CH_2 = CH - CH = CH_2) + nO_2 \rightarrow (CH_2 - CH = CH - CH_2 - OO-)_n$$

$$(CH_2 - CH = CH - CH_2 - OO-)_n + 2nH_2 \rightarrow n(OHCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH)$$

Cependant, outre le fait que la polyaddition de l'oxygène se fait non seulement en -1,4 mais aussi en -1,2, ce qui conduit à la coproduction du butanediol-1,2, l'étape d'hydrogénolyse ne permet pas d'obtenir des rendements en diol économiquement intéressants.

— Dans un domaine voisin, les brevets de **Shell** revendiquent l'addition catalytique de l'hydroperoxyde de t-butyle au butadiène, suivie de l'hydrogénolyse du diperoxyde obtenu :

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2HOO - C(CH_3)_2 - CH_3$$

$$\rightarrow CH_3 - C(CH_3)_2 - OO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - OO - C(CH_3)_2 - CH_3$$

$$CH_3 - C(CH_3)_2 - OO - CH_2 - CH = CH - CH_2 - OO - C(CH_3)_2 - CH_3 + H_2$$

$$\rightarrow HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH + 2HO - C(CH_3)_2 - CH_3$$

Dans ce cas encore, une partie non négligeable de l'addition se fait en -1,2 et conduit à du butanediol-1,2 difficilement valorisable.

IV.1.4.2. La transformation de l'éthylène

En ce qui concerne l'éthylène, on peut retenir les deux principales voies suivantes :

— Celle mettant en œuvre le couplage électrochimique de deux molécules d'iodhydrine de l'éthylène selon le schéma suivant :

$$I_2 + H_2O + 1/2\,O_2 + 2\,CH_2 = CH_2 \rightarrow 2\,ICH_2 - CH_2OH$$

$$2\,ICH_2 - CH_2OH + 2\,e^- \rightarrow HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH + 2\,I$$

$$2\,I \rightarrow I_2 + 2e^-$$

— Celle reposant sur l'hydrogénation du succinate de méthyle obtenu par carboxyalkylation oxydante de l'éthylène selon les réactions suivantes :

$$CH_2 = CH_2 + 2\,CO + 2\,CH_3OH + 1/2\,O_2 \rightarrow CH_3 - OCO - CH_2 - CH_2 - COO - CH_3$$

$$CH_3 - OCO - CH_2 - CH_2 - COO - CH_3 + 4\,H_2$$

$$\rightarrow HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH + 2\,CH_3OH$$

La première étape est catalysée par le **chlorure de palladium** et s'apparente au procédé Wacker de fabrication de l'acétaldéhyde à partir d'éthylène.

IV.1.4.3. La transformation du propylène

Les voies de synthèse au départ de propylène sont plus nombreuses encore. La plupart d'entre elles passent par l'intermédiaire de l'alcool allylique, que l'on peut obtenir par hydrolyse du chlorure ou de l'acétate d'allyle, par isomérisation de l'oxyde de propylène ou par hydrogénation de l'acroléine.

— L'alcool allylique, par hydroformylation, est transformé en aldéhyde-alcool, qui est ensuite hydrogéné en butanediol-1,4 :

$$CH_2 = CH - CH_2OH + CO + H_2 \rightarrow HOC - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$HOC - CH_2 - CH_2 - CH_2OH + H_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

— On peut aussi effectuer l'hydroformylation sur l'acétate d'allyle, ce qui conduit au monoacétate de butanediol-1,4 que l'on hydrolyse ensuite.

— Par ailleurs, on a proposé **(Davy-General Electric)** de faire réagir l'isobutène sur l'alcool allylique. L'allyl tertiobutyléther obtenu est hydroformylé, hydrogéné et décomposé en butanediol et isobutène recyclable :

$$CH_2 = CH - CH_2OH + CH_2 = \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}} - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - O - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{CO + H_2} CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - (CH_2)_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} + HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH$$

— Enfin, l'hydroformylation de l'acroléine a été envisagée par **B.A.S.F., Celanese et Du Pont,** après protection de la fonction aldéhyde par acétalisation au moyen d'un alcool. L'acétal est ensuite hydrolysé et hydrogéné en alcool.

IV.1.4.4. La valorisation des produits naturels

La biomasse, par l'intermédiaire du furfural, résultant de l'hydrolyse des pentosanes de certains déchets agricoles, est une autre source possible, dont les dérivés les plus importants sont le butanediol et le tétrahydrofuranne. Cette voie a été utilisée par **Quaker Oats** aux Etats-Unis :

IV.1.4.3. La transformation du propylène

Les voies de synthèse au départ de propylène sont plus nombreuses encore. La plupart d'entre elles passent par l'intermédiaire de l'alcool allylique, que l'on peut obtenir par hydrolyse du chlorure ou de l'acétate d'allyle, par isomérisation de l'oxyde de propylène ou par hydrogénation de l'acroléine.

– L'alcool allylique, par hydroformylation, est transformé en aldéhyde-alcool, qui est ensuite hydrogéné en butanediol-1,4 :

$$CH_2 = CH - CH_2OH + CO + H_2 \rightarrow HOC - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$HOC - CH_2 - CH_2 - CH_2OH + H_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

– On peut aussi effectuer l'hydroformylation sur l'acétate d'allyle, ce qui conduit au monoacétate de butanediol-1,4 que l'on hydrolyse ensuite.

– Par ailleurs, on a proposé **(Davy-General Electric)** de faire réagir l'isobutène sur l'alcool allylique. L'allyl tertiobutyléther obtenu est hydroformylé, hydrogéné et décomposé en butanediol et isobutène recyclable :

$$CH_2 = CH - CH_2OH + CH_2 = \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}} - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - O - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_3$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow{CO + H_2} CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - O - (CH_2)_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} + HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH$$

– Enfin, l'hydroformylation de l'acroléine a été envisagée par **B.A.S.F., Celanese et Du Pont,** après protection de la fonction aldéhyde par acétalisation au moyen d'un alcool. L'acétal est ensuite hydrolysé et hydrogéné en alcool.

IV.1.4.4. La valorisation des produits naturels

La biomasse, par l'intermédiaire du furfural, résultant de l'hydrolyse des pentosanes de certains déchets agricoles, est une autre source possible, dont les dérivés les plus importants sont le butanediol et le tétrahydrofuranne. Cette voie a été utilisée par **Quaker Oats** aux Etats-Unis :

Pentosanes → $HOCH_2 - (CHOH)_3 - CHO$ → Furfural
Pentose

Furfural $\xrightarrow{-CO}$ Furanne $\xrightarrow{+H_2}$ Tétrahydrofuranne → $HOCH_2 - (CH_2)_2 - CH_2OH$

Furanne — Tétrahydrofuranne — Butanediol-1,4

On se limitera dans le présent chapitre à la description des procédés ayant atteint un développement industriel.

IV.2. LE PROCEDE REPPE A PARTIR D'ACETYLENE

IV.2.1. La synthèse du butyne-2 diol-1,4 (Fig. XIII.8)

La condensation du formol sur l'acétylène exige un système catalytique extrêmement actif et très sélectif pour éviter les explosions dues à la mise en œuvre de pressions partielles d'acétylène trop élevées et la formation indésirable d'un polymère de l'acétylène : le cuprène.

Le catalyseur utilisé actuellement est de l'**acétylure de cuivre,** déposé sur un support de silicate de magnésium auquel on a incorporé du bismuth. On peut opérer ainsi à basse pression (**0,1.10^6 Pa abs.**) et à température relativement modérée (**95° C**) dans un dispositif alimenté en continu.

L'acétylène d'appoint, ainsi que celui de recyclage, sont introduits en phase gazeuse, sous pression, dans le réacteur en même temps que de l'azote de dilution ; cette charge passe au travers d'une solution aqueuse à 37 % poids de formol. Une agitation mécanique assure un brassage efficace des réactifs et un circuit externe de refroidissement par circulation d'eau permet d'évacuer les calories dégagées et de contrôler le niveau thermique. Un condenseur à reflux facilite le renvoi au réacteur des constituants liquéfiables qui se sont vaporisés, alors que l'acétylène non converti et l'azote sont évacués en phase gazeuse de façon continue et recomprimés avant leur recyclage.

Les produits de la transformation sont retirés liquides dans la partie supérieure du dispositif réactionnel ; une fraction est directement recyclée ; le reste est dirigé vers une centrifugeuse afin d'éliminer le catalyseur contenu, qui est alors renvoyé à la zone

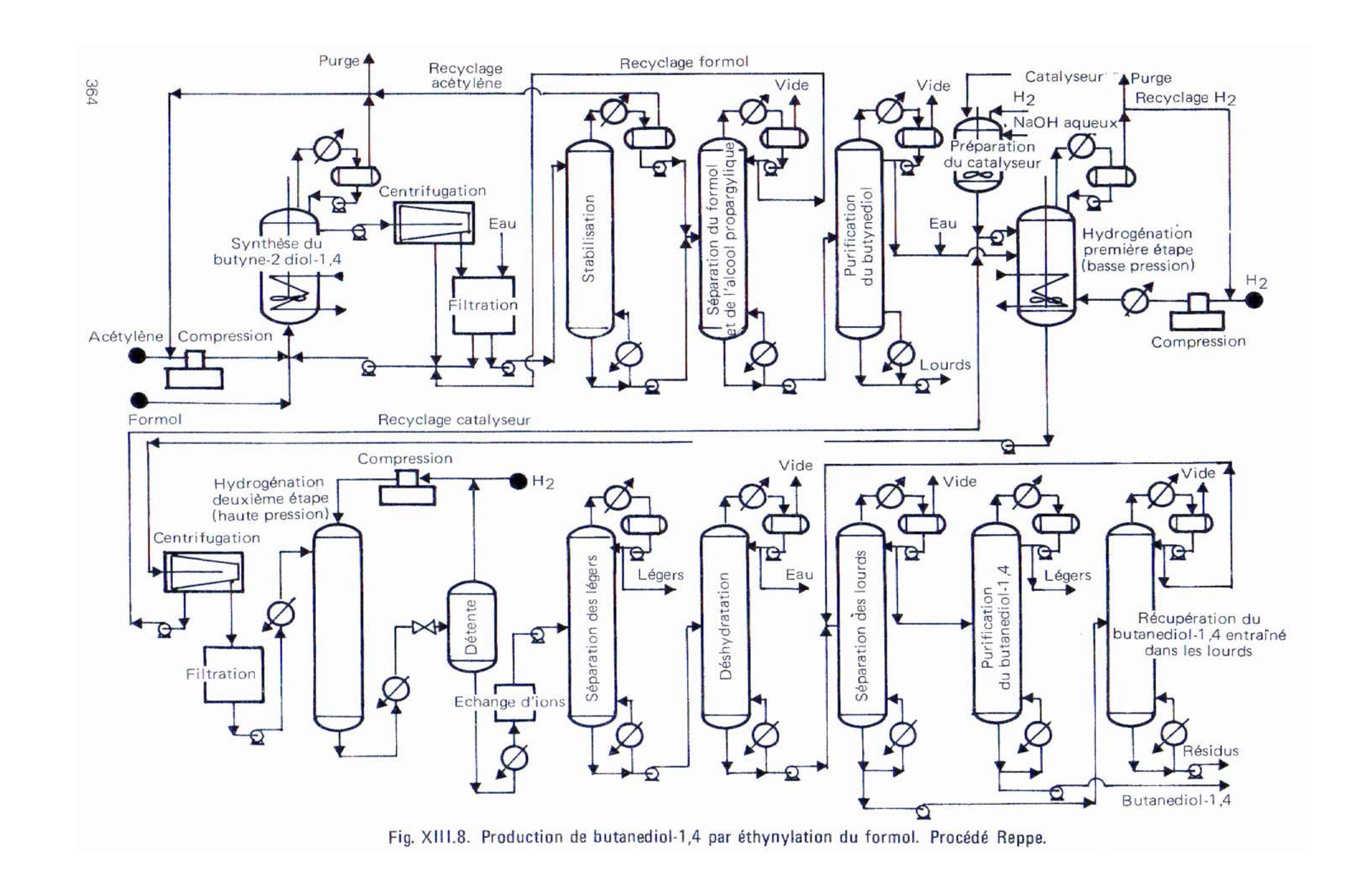


Fig. XIII.8. Production de butanediol-1,4 par éthynylation du formol. Procédé Reppe.

de réaction après l'avoir ajouté au formol recyclé non converti. Les dernières traces de catalyseur pouvant rester après la centrifugation sont arrêtées sur un filtre. La solution aqueuse de butynediol et d'alcool propargylique obtenue est débarrassée de l'acétylène dissous qu'elle renferme dans une colonne de stabilisation. Soutirage et distillat liquide sont alors distillés sous vide (20 plateaux) afin de séparer en tête le formol et l'alcool propargylique, recyclés au réacteur, et en fond, les fractions lourdes ; celles-ci sont envoyées dans une dernière colonne opérant également sous vide (40 plateaux), où les lourds sont recueillis en fond et le butynediol en tête, sous la forme d'une solution aqueuse à *35 % poids.*

IV.2.2. L'hydrogénation du butyne-2 diol-1,4

Les progrès réalisés par **G.A.F.**, au niveau du catalyseur utilisé à l'origine du procédé, ont permis d'augmenter notablement la sélectivité en butanediol-1,4.

En effet, à la réaction principale d'hydrogénation de la triple liaison :

$$HOCH_2 - C \equiv C - CH_2OH + 2H_2 \rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$\Delta H^o_{298} = -\ 250 \text{ kJ/mol}$$

peuvent s'ajouter des réactions secondaires d'hydrogénolyse et de déshydratation, conduisant au butanol et au furanne. Par ailleurs, des traces d'acidité peuvent favoriser la production de butènediol et d'hydroxybutyraldéhyde.

Dans le procédé G.A.F., l'hydrogénation se fait en deux étapes. La première a lieu dans un réacteur agité vers **50—60° C**, sous **1,4 à 2,0.10⁶ Pa abs.**, en présence de **nickel de Raney** et d'**acétate de cuivre.** Le butanediol obtenu renferme de l'hydroxybutyraldéhyde et des composés insaturés ; il est dirigé vers un second réacteur, opérant en lit fixe, vers **120—140° C**, sous **14 à 20.10⁶ Pa abs.** Le catalyseur est constitué de **nickel**, de **cuivre** et de **manganèse**, déposés sur alumine, dans un rapport pondéral 15/78/0,5.

Le traitement de séparation comporte, après élimination de l'hydrogène par détente, une série de cinq colonnes à distiller séparant successivement les légers (15 plateaux), l'eau (45 plateaux), les lourds (20 plateaux), le butanediol (40 plateaux) et récupérant le produit entraîné dans les fractions lourdes (25 plateaux).

Le rendement global de l'hydrogénation atteint 95 % molaire en butanediol pour une conversion du butynediol quasi totale.

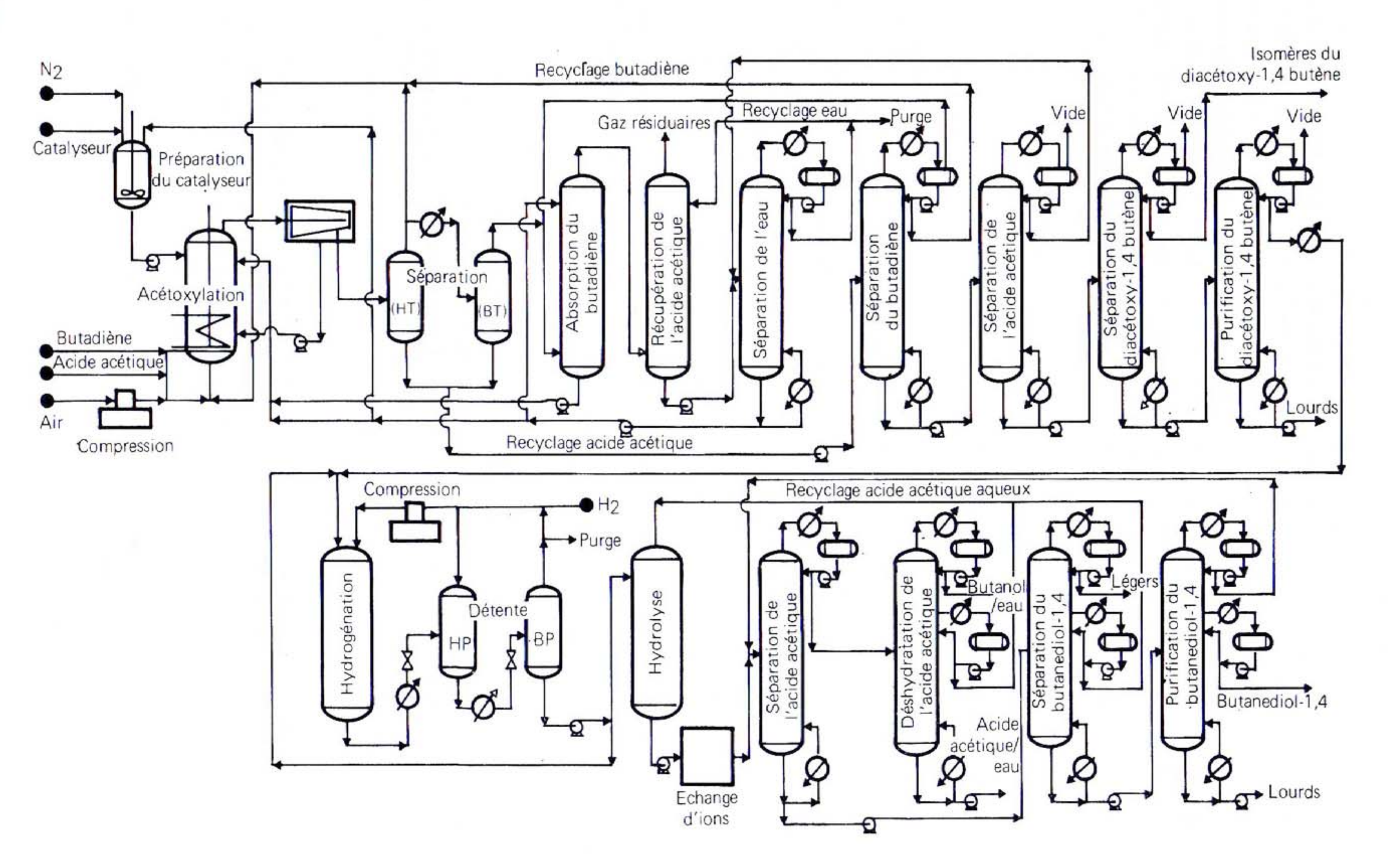


Fig. XIII.9. Production du butanediol-1,4 par acétoxylation du butadiène. Procédé Mitsubishi.

IV.3. L'ACETOXYLATION DU BUTADIENE

Le procédé de synthèse du butanediol, développé par **Mitsubishi** au Japon, comporte trois étapes : l'acétoxylation du butadiène en diacétoxy-1,4 butène-2, l'hydrogénation de ce dernier en diacétoxy-1,4 butane et, enfin, l'hydrolyse en butanediol-1,4.

IV.3.1. L'acétoxylation (Fig. XIII.9)

Elle se déroule en **phase liquide,** à **80° C,** sous **3.10^6 Pa abs.,** en présence d'un catalyseur à base de **palladium** et de **tellure,** déposés sur charbon actif et activé par l'acide nitrique. Le butadiène et l'acide acétique d'appoint et de recyclage sont introduits, en même temps que de l'air comprimé, à la base du dispositif réactionnel. Le catalyseur, fraîchement préparé, est maintenu en suspension dans de l'acide acétique de recyclage dans un récipient agité séparé ; il est ajouté en continu à proximité du sommet du réacteur. Le temps de contact est de l'ordre de 2 h.

Les produits de la réaction sont soutirés en tête par débordement et envoyés dans une centrifugeuse qui assure l'élimination du système catalytique et permet ainsi de le recycler directement ; ils passent ensuite dans des séparateurs gaz-liquide. La fraction sous forme vapeur est tout d'abord débarrassée du butadiène qu'elle contient par absorption dans l'acide acétique ; celui-ci est ensuite récupéré par lavage à l'eau, alors que dans une dernière séparation, par fractionnement, l'extrait de la colonne précédente et la tête de la purification ultérieure par distillation de l'acide acétique sont débarrassés de l'eau qu'elles renferment. Celle-ci, récupérée en distillat, est envoyée à l'absorption de l'acide acétique, alors que l'acide soutiré est recyclé.

La fraction liquide issue des séparateurs est traitée dans une série de quatre colonnes à distiller. La première isole en tête le butadiène dissous, qui est alors recyclé. La seconde (20 plateaux), opérant sous vide (10 kPa abs.), sépare l'acide acétique également retourné au réacteur. La troisième (9 kPa abs., 35 plateaux) fournit en distillat les isomères du diacétoxybutène ; enfin, la dernière (9 kPa abs., 60 plateaux) permet de recueillir en tête le diacétoxy-1,4 butène, les lourds étant éliminés en fond de colonne.

IV.3.2. L'hydrogénation

Elle s'effectue dans un réacteur à lit fixe, mis en œuvre en deux étages à des températures différentes (**60° C** pour le premier, **110° C** pour le second), en présence de **1 %** poids de catalyseur au **palladium** sur charbon. Le refroidissement, à l'extérieur du réacteur, d'une fraction du produit hydrogéné permet d'évacuer les calories dégagées par la réaction et de maintenir la température au niveau requis. On obtient le diacétoxybutane avec un rendement molaire de 94 %, pour une conversion quasi totale du diacétoxybutène.

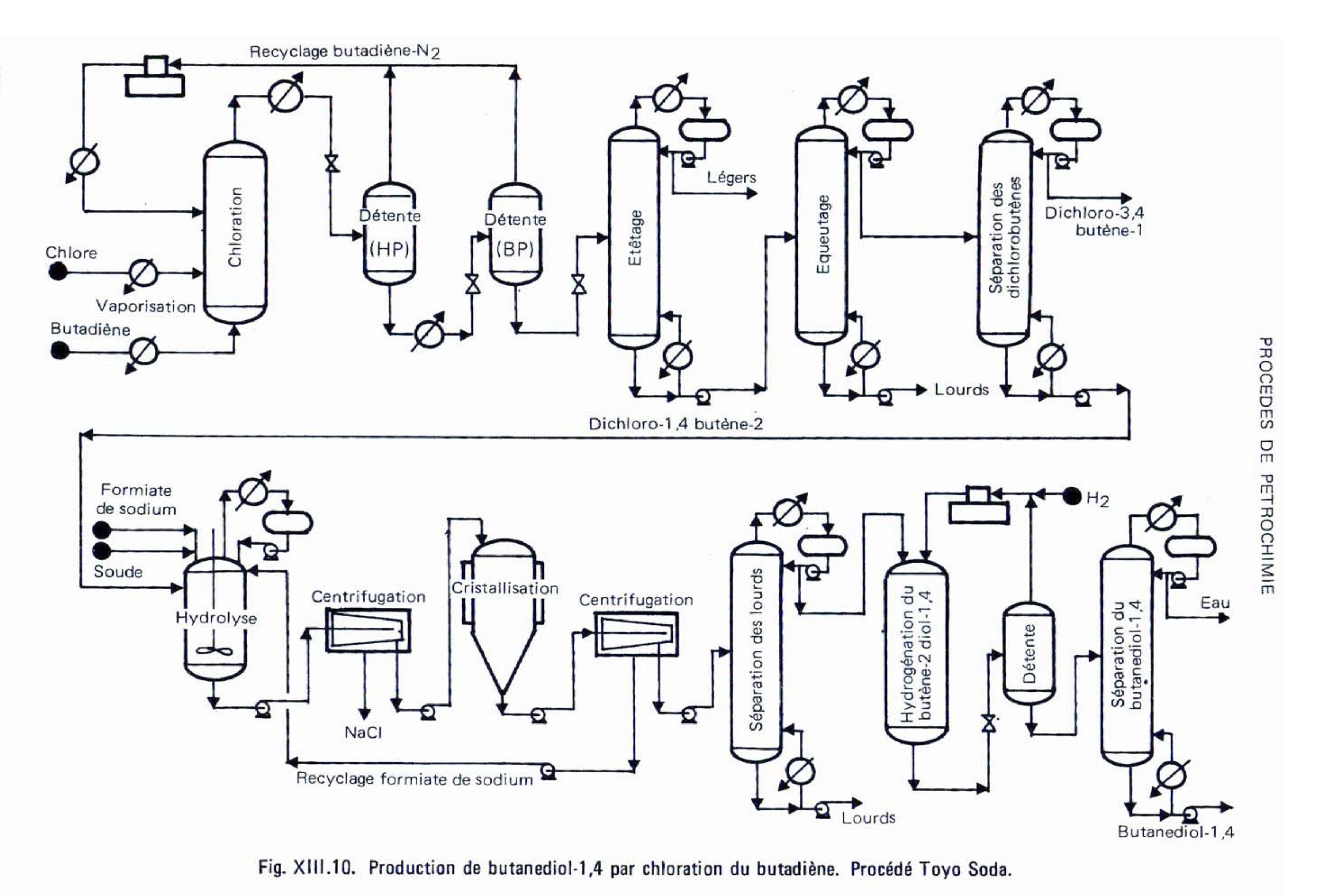


Fig. XIII.10. Production de butanediol-1,4 par chloration du butadiène. Procédé Toyo Soda.

IV.3.3. L'hydrolyse

L'hydrolyse du diacétate de butanediol est réalisée vers **60° C**, à **pression atmosphérique**, en présence d'une **résine échangeuse d'ions.** Le traitement de l'effluent comprend la séparation (20 plateaux) et la concentration (75 plateaux) de l'acide acétique, la récupération (70 plateaux) et la purification (20 plateaux) du butanediol-1,4 dans quatre colonnes à distiller successives.

IV.4. LA CHLORATION DU BUTADIENE

Ce procédé, utilisé par **Toyo Soda** dans son complexe de Shin-Nanyo au Japon, met en œuvre la chloration du butadiène pour la fabrication conjointe de chloroprène, de butanediol-1,4 et de tétrahydrofuranne par déshydratation de ce dernier.

IV.4.1. La fabrication du dichloro-1,4 butène (Fig. XIII.10)

L'addition du chlore au butadiène a lieu en **phase vapeur**, entre **250 et 300° C** ; il s'agit d'une réaction exothermique qui produit deux isomères dichlorés : le dichloro-1,4 butène-2 et le dichloro-3,4 butène-1 :

$$H_2C = CH - CH = CH_2 + Cl_2$$

$$\rightarrow ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl + CH_2 = CH - \underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}H - CH_2Cl \qquad \Delta H^0_{298} = -165 \text{ kJ/mol}$$

Il peut se former en outre des composés tri et tétrachlorés. Pour éviter une production trop importante de ces dérivés polychlorés, on maintient au cours de la réaction un rapport molaire butadiène/chlore voisin de 6/1 et on dilue le mélange réactionnel avec de l'azote. Dans ces conditions, la sélectivité en constituants dichlorés, pour une conversion totale du chlore, peut atteindre 95 % mole. La teneur en dichloro-1,4 butène-2 dans le mélange des deux composés dichlorés est d'environ 60 %.

Le chlore et le butadiène d'appoint, ainsi que le butadiène et l'azote recyclés, sont préchauffés vers 120° C, avant de pénétrer dans le réacteur, où l'exothermicité de la réaction maintient la température aux environs de 250° C. L'effluent du réacteur est refroidi : l'azote, ainsi que le butadiène non transformé, sont séparés de la fraction liquide avant d'être recyclés au réacteur.

Trois colonnes à distiller séparent successivement les dichlorobutènes des monochlorés et des tri et tétrachlorés : les légers (chloro-1 et chloro-2 butadiène) sont recueillis en tête de la première (20 plateaux) ; la seconde (20 plateaux) laisse en fond les tétrachlorobutanes et les trichlorobutanes et fournit en tête la charge de la dernière colonne (30—35 plateaux), où s'effectue la séparation du dichloro-1,4 butène-2 en soutirage et du dichloro-3,4 butène-1 en distillat, ce dernier étant envoyé à l'unité de fabrication du chloroprène.

IV.4.2. L'hydrolyse du dichloro-1,4 butène-2

Pour éviter des isomérisations et condensations indésirables, on hydrolyse le dichloro-1,4 butène-2 par le sel de sodium d'un acide organique et non par la soude ; on utilise ainsi le formiate de sodium :

$$ClCH_2 - CH = CH - CH_2Cl + 2\,HCOONa + 2\,H_2O$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH = CH - CH_2OH + 2\,HCOOH + 2\,NaCl$$

La transformation s'effectue à la température d'ébullition du milieu réactionnel **(110° C)**, dans le but d'éliminer par vaporisation les calories dégagées.

On introduit simultanément dans le réacteur le dichlorobutène, le formiate de sodium et de la soude destinée à neutraliser l'acide formique produit. L'effluent, d'abord centrifugé pour séparer le chlorure de sodium formé, est envoyé alors dans un cristalliseur opérant sous vide, puis dans une seconde centrifugeuse, afin de séparer le sel de sodium de l'acide organique initialement introduit et de le recycler en solution aqueuse au réacteur. La liqueur-mère issue de la centrifugeuse est dirigée vers une colonne à distiller (25—30 plateaux) qui sépare en fond les lourds et dont le distillat est envoyé au réacteur d'hydrogénation.

IV.4.3. L'hydrogénation du butène-2 diol-1,4

Elle a lieu aux environs de **100° C**, sous **3.10^6 Pa abs.**, en présence de **nickel de Raney** comme catalyseur. L'effluent du réacteur d'hydrogénation passe dans une colonne à distiller qui sépare en tête l'eau formée et en fond le butanediol-1,4 aux spécifications commerciales.

IV.5. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XIII.10 rassemble quelques informations économiques sur les trois principales voies industrielles de fabrication du butanediol-1,4.

IV.6. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIII.11 fait état des spécifications commerciales moyennes du butanediol-1,4 ; quant au tableau XIII.12, il en fournit les principaux usages en pourcents en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

Tableau XIII.10

Production de butanediol-1,4. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982). Capacité de production : 20 000 t/a

Nature du procédé	Ethynylation du formol	Acétoxylation du butadiène	Chloration du butadiène
Technologie type	Reppe	Mitsubishi	Toyo Soda
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	200	210	120
Consommations par tonne de butanediol-1,4 :			
Matières premières :			
Acétylène (t)	0,32	–	–
Butadiène (t)	–	0,72	1,25
Formol à 37 % pds (t)	1,98	–	–
Acide acétique (t)	–	0,18	–
Chlore (t)	–	–	1,00
Hydrogène à 95 % vol. (Nm^3)	600	300	270
Sous-produits :			
Butanol (kg)	(–) 35	–	–
Dichloro-3,4 butène-1	–	–	(–) 1,1
Utilités :			
Vapeur (t)	9,0	12,0	20,0
Electricité (kWh)	180	660	1 000
Eau de refroidissement (m^3)	420	250	950
Eau de procédé (m^3)	1	1,5	–
Azote (Nm^3)	25	240	–
Produits chimiques et catalyseurs (FF) :			
Soude (kg)	3	4	950
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5	4	5

Tableau XIII.11

Spécifications commerciales moyennes du butanediol-1,4

Pureté (%) mini.	99
Température de fusion (° C) mini.	19
Intervalle de distillation (° C)	221–231
Viscosité à 25° C (Cp)	65–70
Densité d_4^{25}	1,012–1,016
Indice de réfraction n_D^{25}	1,4435–1,4445
Aspect à 25° C	Liquide incolore
Couleur (Pt-Co) maxi.	20
Eau (ppm) maxi.	4 000
Indice de fonctions carbonyles (mg/KOH/g) maxi.	1,5

Tableau XIII.12

Production et consommation de butanediol-1,4 en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Butyrolactone	16	19	–
Polyuréthannes	34	11	45
Polytéréphtalate de butyle	8	10	39
Tétrahydrofuranne	40	59	10
Divers	2	1	6
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Acétylène	100	100	– –
Acétoxylation du butadiène	–	–	– (71) (1)
Chloration du butadiène	–	–	75 (29) (1)
Anhydride maléïque	–	–	25 –
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	50	72	6
Capacité (10^3 t/a)	100	165	8 (1)
Consommation (10^3 t/a)	50	90	8

(1) En 1982, Hokkaïdo Yuki doit fermer son unité de 2 000 t/a de butanediol-1,4 obtenu à partir d'anhydride maléïque, dès la réalisation du projet de Mitsubishi de 15 000 t/a par acétoxylation du butadiène, ce qui doit porter la capacité annuelle de production du Japon à 21 000 t.

V. LE DIMETHYLOL-1,4 CYCLOHEXANE

Le diméthylol-1,4 cyclohexane ou cyclohexane diméthanol-1,4 ou 1,4 bis (hydroxyméthyl) cyclohexane, de formule :

$$HOCH_2-C_6H_{10}-CH_2OH$$

est un solide (d_4^{25} = 1,038 (surfusion), F = 41° C, $E_{1,013}$ = 280° C).

Il est utilisé dans la production des fibres polyesters Kodel et Vestan, des revêtements hautes performances et des polyesters insaturés, ainsi que dans celle de certaines mousses de polyuréthannes. Son importance industrielle étant très faible par rapport à celles de l'éthylèneglycol et du butanediol, on ne détaillera pas ici sa fabrication.

On peut l'obtenir par dépolymérisation et hydrogénation, en présence du méthanol, du polytéréphtalate d'éthylèneglycol ; mais il est produit industriellement par **Tennessee Eastman** à partir de téréphtalate de diméthyle.

La réduction du diester aromatique a lieu en deux temps :

$$C_6H_4(COOCH_3)_2 + 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_{10}(COOCH_3)_2$$

$$C_6H_{10}(COOCH_3)_2 + 4\,H_2 \longrightarrow C_6H_{10}(CH_2OH)_2 + 2\,CH_3OH$$

La première réaction se déroule vers **160–180° C**, sous **30 à 40.10^6 Pa abs.**, en présence de **palladium** sur support. On opère en solution dans l'ester formé pour éviter une trop forte élévation de la température due à l'exothermicité de la réaction. La sélectivité molaire en ester saturé dépasse 95 %.

Le produit brut obtenu est alors envoyé dans un réacteur d'hydrogénolyse où, en présence de **chromite de cuivre,** il est transformé en diméthylol cyclohexane et méthanol.

Le diméthylol cyclohexane obtenu renferme environ 33 % d'isomère cis et 76 % de trans.

Chapitre XIV

LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYURETHANNES

Les polyuréthannes sont des macromolécules résultant de la polyaddition de diols à des diisocyanates :

$$x(O = C = N - X - N = C = O) + x(HO - Y - OH)$$
$$\rightarrow [OCO - NH - X - NH - COOY]_x$$

Elles sont donc caractérisées par la répétition dans leur chaîne du groupement :

$$-NH - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O -$$

La diversité des monomères permet d'accéder à une très grande variété de produits allant des mousses flexibles aux mousses semi-rigides et rigides et des élastomères aux peintures, revêtements de surface et adhésifs.

En 1981, la capacité de production mondiale de polyuréthannes s'est élevée à 1,6 million de tonnes ; la demande s'est répartie ainsi : 46 % pour l'Europe de l'Ouest, 38 % pour les Etats-Unis et 16 % pour l'Asie.

I. LES PRINCIPAUX MONOMERES UTILISES INDUSTRIELLEMENT POUR LA SYNTHESE DES POLYURETHANNES

La liste des diisocyanates et des polyols actuellement commercialisés est relativement importante ; il s'agit en particulier des produits suivants, le plus souvent désignés par un sigle :

I.1. LES DIISOCYANATES

– **T.D.I. : toluylène diisocyanate,** sous forme de ses isomères-2,4 et -2,6 :

O = C = N – C_6H_3 – CH_3 (N = C = O) et (N = C = O) C_6H_3 – CH_3 (N = C = O)

Il est fabriqué à partir du toluène, par nitration en dinitrotoluène, qui est ensuite hydrogéné en toluène diamine ; cette dernière, par action du phosgène, conduit au T.D.I.

– **M.D.I. : diphénylméthane-4,4 diisocyanate :**

O = C = N – C_6H_4 – CH_2 – C_6H_4 – N = C = O

Sa formation résulte de la condensation du formol et de l'aniline, puis de la phosgénation de la diamine résultante.

– **M.D.I. polymère**

Lors de la condensation du formol et de l'aniline, il se forme des homologues supérieurs, dont la phosgénation conduit à des polyisocyanates :

(N = C = O) C_6H_4 – CH_2 – [(N = C = O) C_6H_3 – CH_2]$_n$ – C_6H_4 (N = C = O)

– **H.M.D.I. : diphénylméthane-4,4 diisocyanate hydrogéné**

O = C = N – C_6H_{10} – CH_2 – C_6H_{10} – N = C = O

On l'obtient par phosgénation de la diamine correspondante, qui résulte de l'hydrogénation des produits de condensation de l'aniline et du formol.

– **H.D.I. : hexaméthylène diisocyanate**

$$O = C = N - (CH_2)_6 - N = C = O$$

Il est produit par phosgénation de l'hexaméthylène diamine.

– **X.D.I. : xylylène diisocyanate**

$$O = C = N - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - N = C = O$$

Il est fabriqué en trois étapes : ammoxydation du p-xylène, hydrogénation en diamine du dinitrile résultant, phosgénation de la diamine.

– **H.X.D.I. : xylylène diisocyanate hydrogéné**

$$O = C = N - CH_2 - C_6H_{10} - CH_2 - N = C = O$$

L'hydrogénation du cycle aromatique se fait sur la diamine avant phosgénation. On peut accéder directement à la diamine hydrogénée en partant du dinitrile.

– **N.D.I. : naphtalène diisocyanate**

N = C = O

N = C = O

Il provient de la phosgénation de la diamine correspondante.

I.2. LES POLYOLS

Parmi les **polyols** utilisés dans la fabrication des polyuréthannes, on distingue deux grandes classes : les polyéthers-polyols et les polyesters-polyols, la première étant commercialement la plus importante.

I.2.1. Les polyéthers-polyols

Ils sont obtenus par réaction d'un di ou d'un triol sur un époxyde.

Les plus importants sont les suivants :

– **P.E.G. : polyéthylèneglycol :**

$$HO \left[CH_2 - CH_2O \right]_x H$$

On l'obtient par action de l'eau ou du glycol sur l'oxyde d'éthylène.

– **P.P.G. : polypropylèneglycol :**

$$HO \left[\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH} - CH_2O \right]_x H$$

Il résulte de l'action de l'eau ou du propylèneglycol sur l'oxyde de propylène.

– **P.P.G./P.E.G. :**

Copolymère statistique ou séquencé, il est fabriqué par addition d'eau ou de propylèneglycol sur un mélange d'oxydes d'éthylène et de propylène.

– **P.T.M.G. : polytétraméthylèneglycol :**

$$HO \left[CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O \right]_x H$$

On y accède par action de l'eau sur le tétrahydrofuranne.

D'autres polyéthers-polyols, de moindre importance commerciale, sont obtenus par fixation sur l'oxyde de propylène de polyols comme la glycérine, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le sorbitol, etc.

I.2.2. Les polyesters-polyols

Très employés à l'origine du développement des polyuréthannes, ils ont été déplacés de leur marché par les polyéthers-polyols.

On fait cependant encore appel, pour les mousses rigides, à des polyesters aromatiques produits par transestérification du téréphtalate de diméthyle par le glycol.

Les esters de l'acide adipique, de leur côté, interviennent dans la synthèse d'élastomères thermoplastiques et de certaines mousses flexibles. Les glycols les plus utilisés pour l'estérification de l'acide adipique sont l'éthylèneglycol et le butanediol-1,4.

I.2.3. Les autres polyols

Une troisième classe de polyols en est à ses débuts en matière de développement industriel. Il s'agit des **polybutadiènes-polyols.**

On les obtient :

. soit par polymérisation anionique du butadiène et fonctionnalisation des extrémités actives du polymère par le formol ou l'oxyde d'éthylène :

$$^{-}CH_2 - CH = CH - CH_2\text{-}\!\sim\!\sim\!\sim\!\text{-}CH_2^{-} + 2HCHO$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2\text{-}\!\sim\!\sim\!\sim\!\text{-}CH_2 - OH$$

ou :

$$^{-}CH_2 - CH = CH - CH_2\text{-}\!\sim\!\sim\!\sim\!\text{-}CH_2^{-} + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2}$$
$$\rightarrow HOCH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2\text{-}\!\sim\!\sim\!\sim\!\text{-}CH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

. soit par polymérisation radicalaire, en présence d'eau oxygénée, qui intervient à la fois comme amorceur de la réaction et comme réactif :

$$H_2O_2 \rightarrow 2\,OH\cdot$$

$$OH\cdot + CH_2 = CH - CH = CH_2 \rightarrow HOCH_2 - CH = CH - CH_2\cdot$$
$$\longrightarrow HO + CH_2 - CH = CH - CH_2 +_x CH_2 - CH = CH - CH_2\cdot$$
$$\xrightarrow{HO\cdot} HOCH_2 + CH_2 - CH = CH - CH_2 +_x CH_2 - CH = CH - CH_2OH$$

Dans les deux cas, l'addition du butadiène se fait à la fois en -1,4 et en -1,2.

Dans cette liste non exhaustive des monomères pour poluyréthannes, le nombre des produits ayant atteint un développement industriel important est relativement restreint. C'est ainsi, qu'en ce qui concerne les diisocyanates, la consommation aux Etats-Unis en 1981 a été d'environ 360 000 t, essentiellement réparties entre le T.D.I. (50 %), les M.D.I. et M.D.I. polymère (47 %), les autres isocyanates ne représentant que 3 % environ du marché.

De même pour les polyols, la répartition de la demande aux Etats-Unis en 1981 est la suivante : 90 % pour les polyéthers-polyols, moins de 10 % pour les polyesters-polyols, les polybutadiènes-polyols représentant moins de 1 % des débouchés.

II. LA SYNTHESE DU TOLUYLENE DIISOCYANATE : T.D.I.

Le toluylène diisocyanate est un mélange de toluylène-2,4 diisocyanate (65 %) (F = 21,6^{o} C) et de toluylène-2,6 diisocyanate (35 %) (F = 8,3^{o} C).

II.1. LES VOIES CLASSIQUES DE SYNTHESE

Sa fabrication, pratiquée à l'échelle industrielle notamment par **Allied, B.A.S.F., Bayer, Dow, Du Pont, Mitsubishi, Mitsui, Mobay, Nippon Polyurethane, Nippon Soda, Olin, Progil, Sumitomo, Takeda, Union Carbide,** etc., comporte trois étapes successives :

. la nitration du toluène en dinitrotoluène,

. la réduction du dinitrotoluène en toluylène diamine,

. la phosgénation de la diamine en toluylène diisocyanate.

II.1.1. La nitration du toluène en dinitrotoluènes (Fig. XIV.1)

Cette transformation, développée à l'origine par **Biazzi, Canadian Industries, Meissner,** etc., comprend deux étapes :

— Dans la première, on fait réagir un mélange d'acides sulfurique et nitrique sur le toluène pour former les trois mononitrotoluènes (M.N.T.) dans les proportions suivantes (%) : ortho : 59, méta : 4 et para : 37 :

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3C_6H_4NO_2 + H_2O$$

— Dans la seconde étape, on transforme, avec le même réactif, les mononitro en dinitrotoluènes (D.N.T.), en contrôlant la concentration en acide, de façon à éviter la formation de trinitrotoluènes :

$$CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$$

On obtient un mélange de six isomères renfermant essentiellement le -2,4 D.N.T. (80 % environ) et le -2,6 D.N.T. (20 % environ), d'où la désignation de D.N.T. 80/20 ; il se forme en fait un peu moins de 80 % de l'isomère-2,4 et la somme des isomères-2,3, -2,5, -3,4 et -3,5 peut atteindre 3 à 4 %. Le premier stade de la nitration est réalisé dans une série de réacteurs agités et munis de dispositifs de refroidissement interne ou externe. La charge est constituée de toluène et d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique, d'eau et de traces de dinitrotoluènes provenant du recyclage de la phase aqueuse recueillie à l'issue de la seconde étape réactionnelle. Le dispositif de refroidissement permet de maintenir la température au voisinage de **50° C**. L'effluent du réacteur fournit par décantation une phase aqueuse renfermant de l'acide sulfurique (à 74 % poids), de l'acide nitrique et des composés mono- et dinitrés. Une phase organique comportant les dérivés mononitrés recherchés avec un peu d'acides et d'eau sert de charge à la seconde série de réacteurs de nitration dans laquelle sont également introduits des acides sulfurique et nitrique concentrés. On opère dans ce cas à **65° C.** L'effluent obtenu passe dans un deuxième décanteur assurant la séparation des acides dilués, recyclés alors à la première étape de réaction, et des dinitrotoluènes renfermant encore de l'eau et des traces d'acides. Ces dinitrotoluènes bruts sont dirigés vers une série de colonnes de neutralisation à la soude et de lavage à l'eau, opérant à contre-courant. Un dernier décanteur assure la séparation de l'eau des dinitrotoluènes, qui peuvent éventuellement subir une distillation finale.

II.1.2. La réduction des dinitrotoluènes en toluylène diamine (Fig. XIV.2)

La réduction des dinitrotoluènes en toluylène diamine se fait catalytiquement par l'hydrogène en présence de **nickel de Raney,** maintenu en suspension dans le milieu réactionnel à l'aide de méthanol employé comme solvant. Elle ne s'accompagne d'aucune isomérisation. La sélectivité en diamine atteint 99 % mole.

La transformation se déroule dans des réacteurs agités en série, sous une pression partielle d'hydrogène de **$8{,}5.10^6$ Pa abs.** et une température maintenue vers **170° C** par circulation d'eau dans des serpentins disposés au sommet et à la base des réacteurs. L'effluent obtenu est refroidi vers 70° C avant de subir une détente aux environs de $0{,}8.10^6$ Pa abs. L'hydrogène dégagé est recomprimé et recyclé. Le soutirage liquide, après homogénéisation par agitation, est fractionné dans une batterie d'hydrocyclones. La phase dense ainsi séparée, renfermant environ 9 % poids de catalyseur, est recyclée, tandis que la fraction plus légère, qui en contient encore 0,05 % en poids, est dirigée vers un séparateur électromagnétique qui ramène la teneur en catalyseur à environ 0,02 % poids. Le produit est alors purifié par distillation. La première colonne sépare en tête le méthanol ($\simeq$ 20 plateaux) qui est recyclé ; la seconde ($\simeq$ 15 plateaux) élimine l'eau en distillat et laisse en fond un produit renfermant moins de 0,4 % poids d'eau ; celui-ci fournit, par évaporation sous vide, des vapeurs dont la rectification finale (9 à 10 kPa abs.,

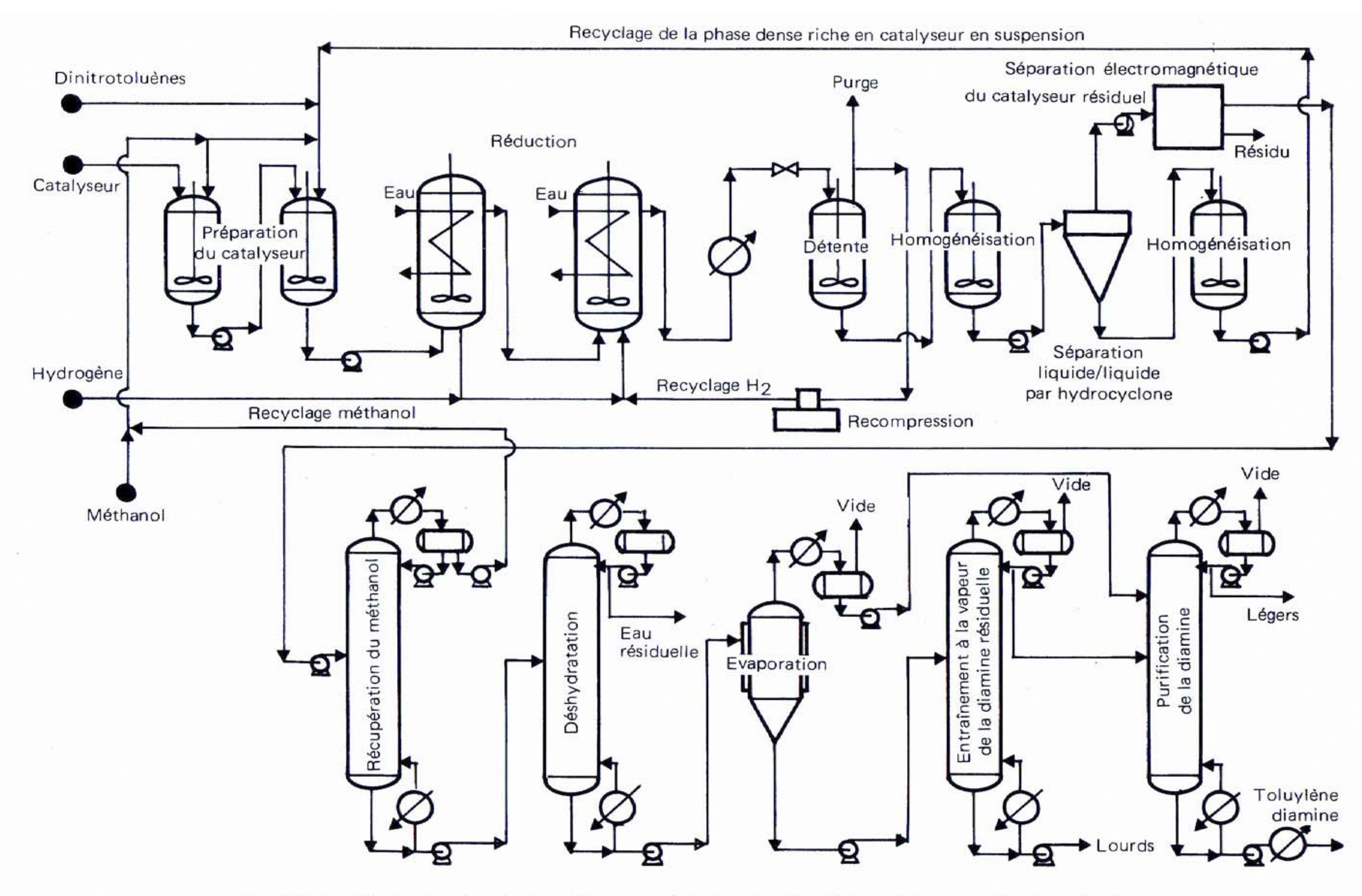


Fig. XIV.2. Fabrication de toluylène diisocyanate. Réduction des dinitrotoluènes en toluylène diamine.

≃ 40 plateaux) conduit à la diamine au degré de pureté requis, tandis que le résidu est repris dans une colonne (8 à 9 kPa abs., 15 plateaux) permettant de récupérer en tête la diamine entraînée, qui est alors recyclée à la distillation précédente ; le soutirage renfermant les produits lourds et les goudrons est éliminé.

II.1.3. La phosgénation de la toluylène diamine (Fig. XIV.3)

La toluylène diamine réagit avec le phosgène en deux étapes. La première, très rapide, a lieu à basse température **(0 à 30° C)** et conduit au dichlorure de toluylène dicarbamyle :

$$CH_3C_6H_3(NH_2)_2 + COCl_2 \longrightarrow CH_3C_6H_3(NHCOCl)_2 + 2\,HCl$$

La seconde, plus lente, est conduite vers 170° C, avec un temps de séjour de 2 à 3 h :

$$CH_3C_6H_3(NHCOCl)_2 \longrightarrow CH_3C_6H_3(N=C=O)_2 + 2\,HCl$$

Dans ces conditions, la conversion de la toluylène diamine en toluylène diisocyanate peut atteindre 80 % ; les 20 % restant constituent un résidu qui, par hydrolyse alcaline, peuvent reformer la diamine de départ, recyclable, ou trouver un débouché comme isocyanate polymérique.

Le phosgène est fabriqué par action du chlore en excès sur le monoxyde de carbone, en présence de **charbon actif,** à une température voisine de **50° C :**

$$Cl_2 + CO \rightleftarrows COCl_2$$

Il constitue, en solution à 30 % poids dans l'orthodichlorobenzène, avec la toluylène diamine, également en mélange à 15 % poids dans le même solvant, les réactifs initiaux. Ces derniers sont admis dans une série de réacteurs de phosgénation dits primaires, après passage par l'intermédiaire d'une vanne mélangeuse qui assure un excès de 50 % de phosgène par rapport à la stœchiométrie. L'effluent obtenu pénètre ensuite dans des réacteurs de finition, dits secondaires. Il s'agit dans les deux cas de récipients verticaux, à double enveloppe permettant le chauffage à la vapeur, munis de plateaux disposés en chicane afin de favoriser le mélange des réactifs.

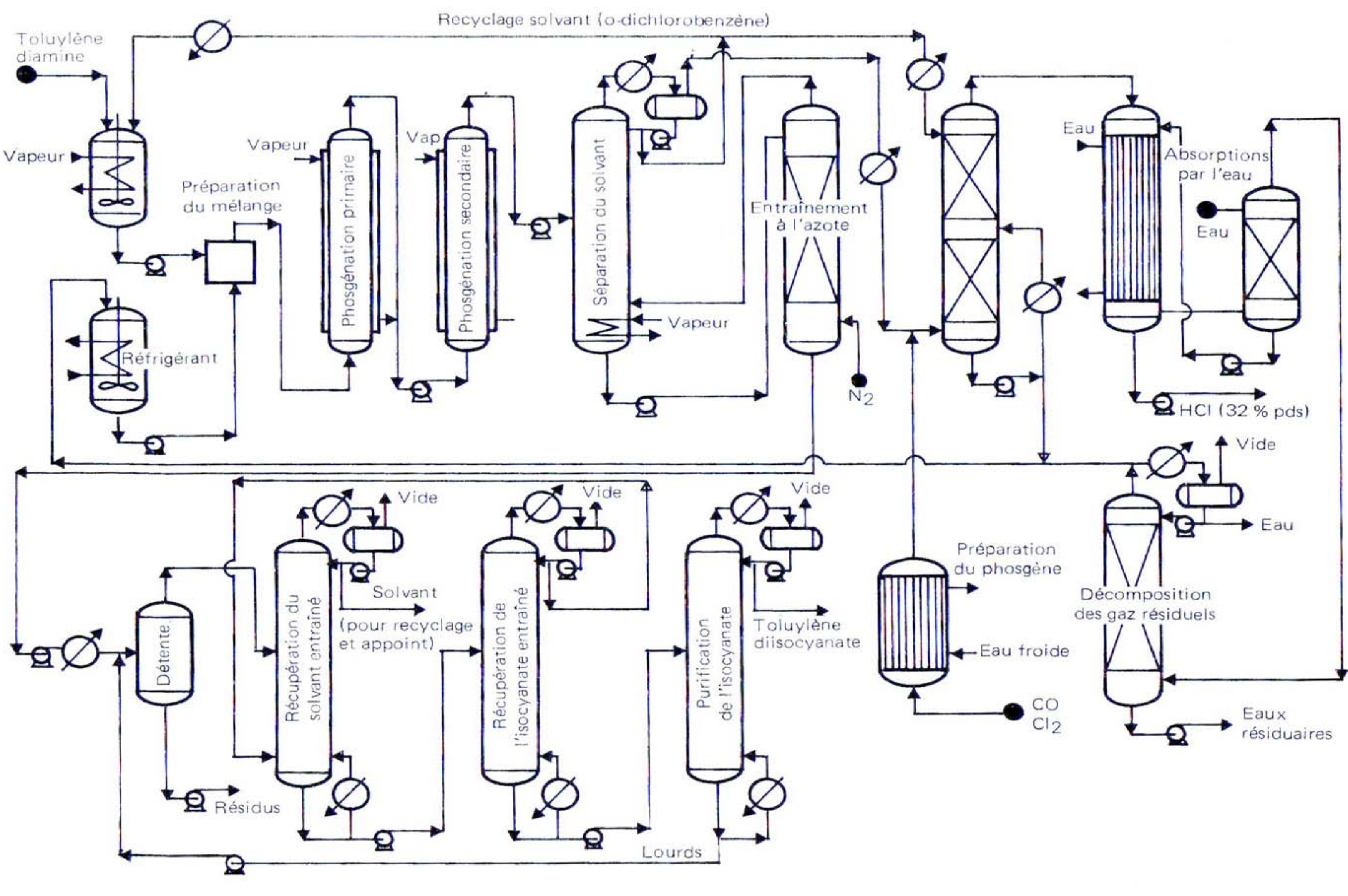


Fig. XIV.3. Production de toluylène diisocyanate par phosgénation de la toluylène diamine.

Le traitement de séparation des produits formés comprend tout d'abord le fractionnement par absorption-désorption ($\simeq$ 10 plateaux) du solvant, et sous forme gazeuse du phosgène et de l'acide chlorhydrique, introduits alors à la base d'un absorbeur opérant à contre-courant d'o-dichlorobenzène froid (15° C). La solution obtenue en fond est recyclée. L'effluent gazeux récupéré en tête, constitué de 90 % environ d'acide chlorhydrique, de phosgène et de gaz inertes, est dirigé vers une nouvelle étape d'absorption, à l'eau dans ce cas, fournissant un soutirage à 32 % poids d'acide chlorhydrique. Les gaz résiduels sont décomposés par un contre-courant d'eau en CO_2 et HCl, sur un lit de charbon actif, alors que les composés organiques qu'ils contiennent sont absorbés. Le toluylène diisocyanate brut recueilli en fond de la phase initiale d'absorption-désorption est stabilisé par entraînement à l'azote afin de réduire à 0,04 % poids sa teneur en phosgène.

La purification du T.D.I. comporte successivement :

- une détente, assurant l'élimination des constituants les plus lourds,
- une préconcentration sous vide (10 kPa abs., $\simeq$ 20 plateaux), destinée à compléter la séparation précédente, dont le soutirage est redistillé (10 kPa abs., $\simeq$ 30 plateaux), afin de récupérer le T.D.I. entraîné et opérant sur les distillats des fractionnements précédents,
- une colonne de finition (10 kPa abs., garnissages).

Le matériau employé est de l'acier fortement allié pour la dernière colonne et de l'acier au carbone pour les autres.

II.2. LES AUTRES VOIES INDUSTRIELLES : la carbonylation directe des dinitrotoluènes en T.D.I.

Les contraintes apportées par la manipulation du phosgène et les dangers qu'elle comporte ont amené à rechercher des voies de synthèse différentes pour le T.D.I.

Mitsui Toatsu Chemicals (Japon) a développé un procédé basé sur la carbonylation des dinitrotoluènes en présence d'un alcool. Le catalyseur utilisé pour ce faire est du **palladium** déposé sur charbon ; il opère en présence de chlorure ferrique et de pyridine. On obtient la diuréthanne (ou dicarbamate) de l'alcool utilisé :

$$CH_3C_6H_3(NO_2)_2 + 6\,CO + 2\,ROH \rightarrow CH_3C_6H_3(NHCOOR)_2 + 4\,CO_2$$

La diuréthanne est ensuite décomposée thermiquement en diisocyanate et alcool :

CH_3 — NHCOOR — NHCOOR ⟶ CH_3 — NCO — NCO + 2 ROH

La réaction de **carbonylation** a lieu à **160° C**, sous **7.10^6 Pa abs.** La conversion des dinitrotoluènes est quasi complète, pour un temps de séjour de 2 h 30. Après refroidissement à 60° C, l'effluent obtenu est détendu. Le CO_2 formé est extrait à la diéthanolamine ; le CO en excès est recyclé. La fraction liquide est alors filtrée pour en éliminer le catalyseur. Par distillation, on sépare ensuite à pression atmosphérique l'alcool (méthanol), puis le carbamate, dont la **décomposition** est réalisée sous vide dans une série de trois réacteurs, vers **250° C**, en présence de **naphténate de zinc** comme catalyseur.

Le carbamate fondu est préalablement mélangé à une fraction paraffinique. Un courant d'azote élimine le méthanol au fur et à mesure de sa formation, de manière à éviter la recombinaison de l'isocyanate avec l'alcool.

La purification de l'effluent du dernier réacteur est réalisée dans un ensemble de trois colonnes à distiller ; la première sépare en tête le méthanol, la seconde la fraction paraffinique, la troisième, opérant sous vide, permet de recueillir le T.D.I. en fond.

Les avantages économiques de ce procédé sur celui de phosgénation classique ne semblent pas suffisants pour promouvoir actuellement son développement industriel.

II.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XIV.1 rassemble diverses informations d'ordre économique relatives à la production de toluylène diisocyanate.

II.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIV.2 donne un aperçu des spécifications commerciales moyennes du toluylène diisocyanate.

Le tableau XIV.3 fournit pour sa part ses principales utilisations en pourcents pour 1981 en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon, ainsi que les productions, capacités et consommations à cette même date pour ces trois zones géographiques.

Tableau XIV.1

Production de toluylène diisocyanate. Données économiques
(conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du procédé	Nitration du toluène en dinitrotoluènes	Réduction des dinitrotoluènes en toluylène diamine	Phosgénation de la toluylène diamine
Capacité de production (t/a)	60 000	40 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	110 (1)	100	160
Consommations par tonne de produit :			
Matières premières :			
Toluène (t)	0,52	–	–
Dinitrotoluènes (t)	–	1,56	–
Toluylène diamine (t)	–	–	0,82
Sous-produits :			
Acide chlorhydrique (t)	–	–	(–) 0,90
Lourds (kg)	–	–	(–) 80
Produits chimiques :			
Hydrogène (kg)	–	1 400	–
Oxyde de carbone (t)	–	–	0,43
Chlore (t)	–	–	0,96
Acide nitrique 98 % (t)	0,74	–	–
Acide sulfurique 96 % (t)	5	–	–
Soude 58 % (kg)	7	–	–
o-dichlorobenzène (kg)	–	–	15
Utilités :			
Vapeur (t)	0,3	2,5	0,3
Electricité (kWh)	55	300	450
Combustible (10^6 kJ)	2,0	10,0	14,0
Eau de refroidissement (m^3)	80	400	250
Eau de procédé (m^3)	0,5	–	4
Azote (Nm^3)	30	30	100
Catalyseurs et divers (FF)	10	70	20
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	4	3	5

(1) Y compris la reconcentration de l'acide sulfurique.

(2) Toluylène diamine impure.

Tableau XIV.2

Spécifications commerciales moyennes du toluylène diisocyanate

Pureté (%) mini.		99,5
Teneur en isomère-2,4 (%)		80 ± 2
-2,6 (%)		20 ± 2
Température de fusion (°C)		14
Chlorures totaux	ppm (maxi.)	500
Chlore hydrolysable	ppm (maxi.)	70
Acidité (comptée en HCl)	ppm (maxi.)	40
Couleur (Pt-Co) maxi.		50

Tableau XIV.3

Production et consommation de toluylène diisocyanate en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Polyuréthannes :			
Mousses souples	90	89	82
Mousses rigides	2	–	8
Elastomères	1	4	–
Revêtements et adhésifs	–	6	9
Divers	7	1	1
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	265	245	65
Capacité (10^3 t/a)	340	320	90
Consommation (10^3 t/a)	180	170	60

III. LA SYNTHESE DU DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE : M.D.I. ET M.D.I. POLYMERE

La fabrication du M.D.I. et du M.D.I. polymère, pratiquée à l'échelle industrielle notamment par **Arco, B.A.S.F., Bayer, I.C.I., Mitsui, Mobay, Montedison, Nippon Polyurethane, Olin, Takeda, Upjohn,** débute par la condensation du formol et de l'aniline, avec formation de diaminodiphénylméthane ou méthylène diphényldiamine :

Cette condensation, catalysée par les acides, se fait principalement en -4,4' et, dans une moindre mesure, en -2,4', l'apparition de l'isomère-2,4' étant facilitée par une augmentation de la température ou par un excès d'aniline. Par contre, un défaut favorise la réaction du formol sur la diamine produite avec obtention de polyamines de formule générale :

$$H_2N - C_6H_4 - (CH_2 - C_6H_3 - NH_2)_n - C_6H_4 - NH_2$$

ces triamines, tétramines, etc. étant des mélanges d'isomères-4,4', -2,4' et -2,2' :

La phosgénation de la méthylène diphénylamine conduit au méthylène diisocyanate, alors que celle des polyamines conduit aux M.D.I. polymères :

III.1. LA PRODUCTION DE L'ANILINE

Les deux tiers de la consommation d'aniline en Europe de l'Ouest entrent dans la fabrication du M.D.I. et du M.D.I. polymère ; environ 25 % sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc, le reste, moins de 10 %, est consommé dans l'industrie pharmaceutique, les colorants et différentes synthèses organiques.

Le procédé le plus utilisé pour synthétiser l'aniline industriellement consiste à réduire le nitrobenzène résultant de la nitration du benzène :

$$C_6H_6 \xrightarrow[HNO_3]{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5NH_2$$

Une autre voie, développée par **Mitsui** au Japon et en cours d'industrialisation chez **U.S.S. Chemicals** aux Etats-Unis, met en œuvre l'ammoniolyse du phénol, en phase vapeur, sur alumine :

$$C_6H_5OH + NH_3 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Enfin, un autre procédé, proposé par **Halcon**, mais n'ayant pas encore eu de développement industriel, consiste à réaliser l'ammoniolyse du cyclohexanol et à déshydrogéner la cyclohexylamine obtenue :

$$C_6H_{11}OH + NH_3 \longrightarrow C_6H_{11}NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 3\,H_2$$

III.1.1. La fabrication du nitrobenzène

III.1.1.1. Le procédé Biazzi (Fig. XIV.4)

Il représente la technologie classique la plus répandue dans l'industrie. Sa particularité réside dans la mise en œuvre de séparateurs liquide-liquide continus, dits de type Biazzi, comportant une calandre cylindrique inclinée, munie de fonds tronconiques et permettant l'injection de la charge au niveau de l'interface, ce qui accélère le processus de décantation.

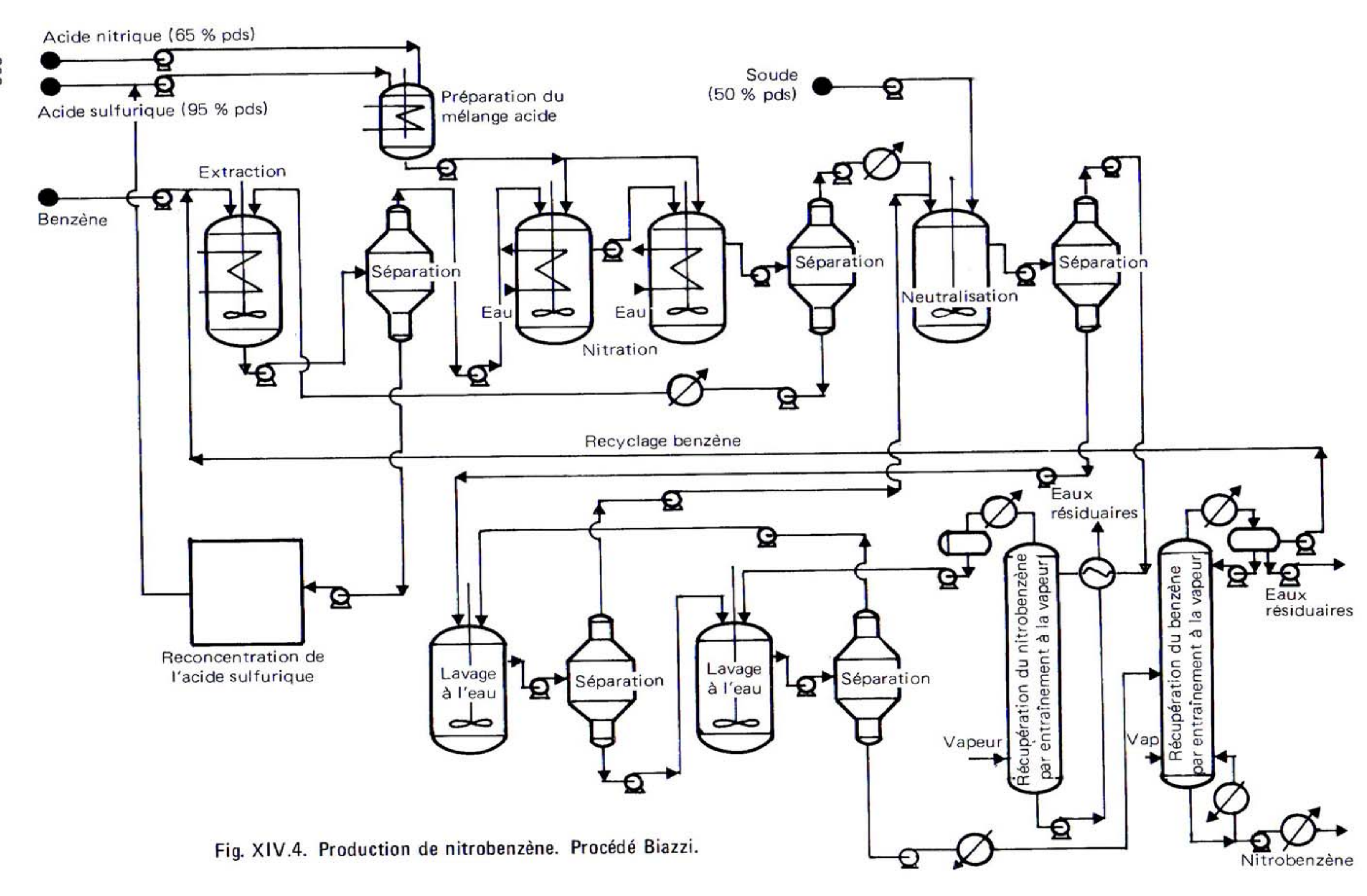


Fig. XIV.4. Production de nitrobenzène. Procédé Biazzi.

Dans ce procédé, le benzène initial est tout d'abord introduit dans un extracteur où il est mis au contact du résidu acide issu de la nitration ultérieure, afin d'en absorber le contenu en nitrobenzène résiduel ; le mélange formé est décanté dans un séparateur de type Biazzi : la phase organique supérieure, représentant l'extrait, est dirigée sur le dispositif réactionnel proprement dit, alors que la couche acide inférieure, constituée pour l'essentiel d'acide sulfurique dilué (68 % poids) est reconcentrée par évaporation (95 % poids) avant d'être recyclée.

La **nitration**, pour sa part, est réalisée dans une série de réacteurs agités, munis de serpentins de refroidissement internes, dont la température est maintenue aux environs de **60° C** au moyen d'une circulation d'eau froide. L'alimentation est constituée à la fois d'un mélange d'acides sulfurique (95 % poids) et nitrique (65 % poids) et de la phase organique provenant du séparateur Biazzi. Un dispositif analogue est aussi employé pour traiter l'effluent des réacteurs et décanter ainsi une phase acide inférieure, directement recyclée à l'extracteur initial, et une couche organique supérieure riche en nitrobenzène.

La purification de ce produit brut comporte tout d'abord une neutralisation par de la soude à 50 % poids, puis des lavages à l'eau réalisés dans une succession de mélangeurs en alternance avec des séparateurs Biazzi. Le recyclage systématique à l'étage précédent des phases aqueuses récupérées assure un pseudo contre-courant qui permet d'éliminer quasi complètement les acides minéraux et organiques (acide picrique), ainsi que les nitrophénols. La solution isolée en fin de parcours, c'est-à-dire en tête du neutraliseur, est soumise à un entraînement à la vapeur permettant de récupérer son contenu en nitrobenzène résiduaire, puis éliminée. Quant à la couche organique issue du dernier séparateur Biazzi, elle est débarrassée du benzène qu'elle renferme, également par un entraînement à la vapeur.

III.1.1.2. La nitration adiabatique

Pour éviter de refroidir les réacteurs de nitration, on a proposé d'effectuer la réaction de façon adiabatique.

Le procédé développé par **Du Pont** utilise ainsi la chaleur de la réaction pour réaliser l'évaporation azéotropique du benzène et de l'eau. Malheureusement, cette variante est coûteuse en investissements.

American Cyanamid a de son côté industrialisé un procédé qui limite l'élévation de température ; il utilise pour cela un très grand excès d'acide (14 fois le poids de benzène à nitrer, au lieu de 3 dans la voie classique). Dans ces conditions, l'acide absorbe la chaleur libérée par la réaction et la température ne dépasse pas **145° C,** ce qui permet d'éviter les transformations secondaires indésirables, mais augmente la vitesse de réaction par rapport au procédé classique. De plus, la concentration de l'acide avant recyclage se fait, à cette température, avec un faible apport de chaleur supplémentaire.

III.1.2. La réduction du nitrobenzène en aniline

III.1.2.1. Le procédé Béchamp

Cette technique ancienne, faisant appel pour la réduction du nitrobenzène en aniline à un mélange de limaille de fer et d'acide chlorhydrique, n'est plus guère employée que pour produire des pigments à base d'oxydes de fer, l'aniline étant alors un sous-produit.

Les réactions mises en jeu dans ce type de procédé sont les suivantes :

$$C_6H_5 - NO_2 + 3\,Fe + 6\,H^+ \rightarrow C_6H_5 - NH_2 + 3\,Fe^{++} + 2\,H_2O$$

et :

$$C_6H_5 - NO_2 + 2\,Fe + 6\,H^+ \rightarrow C_6H_5 - NH_2 + 2\,Fe^{+++} + 2\,H_2O$$

Les ions ferreux et ferriques apparaissent sous forme d'hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$, se combinant en oxyde magnétique Fe_3O_4. En présence d'autres oxydes et en fonction des conditions opératoires, on obtient des pigments dont la couleur peut varier du jaune au brun ou au noir.

III.1.2.2. Les techniques classiques (Fig. XIV.5)

Les méthodes développées à l'heure actuelle reposent sur la réduction catalytique du nitrobenzène par l'hydrogène en **phase vapeur.** On peut opérer en milieu liquide, mais les problèmes de récupération du solvant utilisé pour ce faire et du catalyseur se traduisent par des investissements sensiblement plus élevés.

Dans les techniques en phase vapeur, le nitrobenzène, préchauffé tout d'abord vers 180° C par échange thermique avec l'effluent du réacteur, est ensuite partiellement vaporisé, la fraction liquide étant recirculée ; puis il est additionné d'hydrogène d'appoint et de recyclage, dans un rapport molaire hydrogène/nitrobenzène voisin de 9/1. Le mélange gazeux ainsi obtenu est introduit à la base d'un réacteur d'hydrogénation à lit fluidisé de catalyseur, constitué par du **cuivre** déposé sur silice et dans lequel une circulation d'eau à l'intérieur d'un faisceau tubulaire assure l'élimination des calories dégagées par la transformation et la production de vapeur MP ($1,7.10^6$ Pa abs.). Une zone de désengagement, dans la partie supérieure du dispositif réactionnel, permet la récupération directe par gravité de l'essentiel des particules solides entraînées dans les gaz produits ; elle est par ailleurs équipée de filtres métalliques, périodiquement régénérés par moitié au moyen d'une contre-pression d'hydrogène chaud afin de les débarrasser des dépôts catalytiques.

L'effluent du réacteur, disponible sous **0,20 à 0,25 Pa abs.** et aux environs de **280° C,** est refroidi à 40° C, notamment par échange thermique avec les charges d'hydrogène et de nitrobenzène ; il se trouve ainsi partiellement condensé. La fraction gazeuse, constituée pour l'essentiel d'hydrogène, est recyclée après recompression : une purge préalable évite

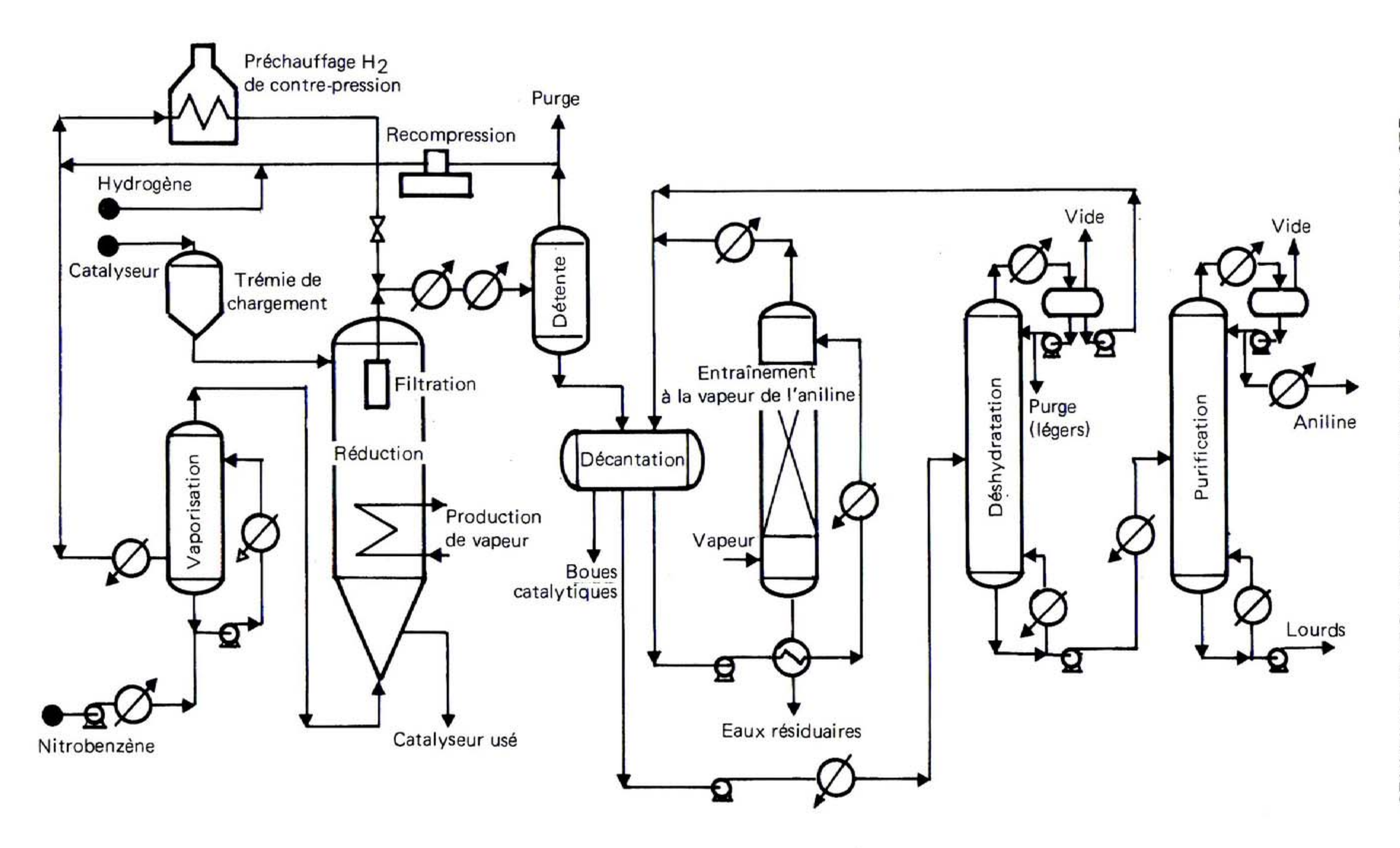


Fig. XIV.5. Production d'aniline par réduction à l'hydrogène en phase vapeur du nibrobenzène. Procédé classique.

l'accumulation des impuretés dans cette boucle. La partie liquide, renfermant surtout aniline et eau, est décantée. La phase aqueuse inférieure est débarrassée de l'amine qu'elle contient par entraînement à la vapeur : l'hétéroazéotrope eau-aniline obtenu en tête ($E_{1,013}$ = 56,3° C, teneur en eau (% poids) = 84), est, après condensation, retourné à la décantation. La phase organique supérieure est, quant à elle, déshydratée par fractionnement sous vide (30–40 kPa abs., ≃ 30 à 35 plateaux) : la fraction organique qui résulte de la démixtion de l'hétéroazéotrope recueilli alors en tête sert de reflux ; la partie aqueuse est jointe à la précédente. L'aniline brute soutirée est purifiée, également par distillation sous vide (30–40 kPa, ≃ 50 plateaux).

Le système catalytique doit être périodiquement débarrassé des dépôts formés par combustion ménagée à l'air, entre 250 et 350° C. Cette opération, qui dure de l'ordre de 1,5 à 2 jours, est précédée et suivie de la purge à l'azote des équipements ; elle nécessite aussi, avant remise en marche, la réduction à l'hydrogène, aux environs de 250° C, de l'oxyde de cuivre éventuellement apparu lors du traitement oxydant.

La sélectivité molaire en aniline atteint 99,6 %, pour une conversion du nitrobenzène de 99,7 %. Les principales impuretés sont le nitrosobenzène, la cyclohexylamine, la diphénylamine, la phénylcyclohexylamine, les aminophénols.

III.1.3. La synthèse de l'aniline par ammoniolyse du phénol (Fig. XIV.6)

Deux unités dans le monde utilisent ce prodécé développé par **Halcon** ; l'une appartenant à **Mitsui Petrochemical** fonctionne à Ichihara au Japon depuis 1970 (30 000 t/a) ; l'autre est en cours de démarrage sur le site de **U.S. Steel** à Haverhill aux Etats-Unis (90 000 t/a).

La transformation a lieu en **phase vapeur**, vers **400 à 420° C**, sous environ **$1{,}6.10^6$ Pa abs.** (en début de cycle), avec un large excès d'ammoniac par rapport au phénol (rapport molaire 20/1), et en présence d'un catalyseur constitué par de la **silice-alumine** disposée en lit fixe dans un réacteur adiabatique. La température doit être progressivement augmentée pour compenser la désactivation du système catalytique. Lorsque celle-ci atteint 500° C, on procède à une régénération par combustion ménagée à l'air, après avoir purgé l'installation à l'azote. La durée d'un cycle est de l'ordre de 1 à 2 mois et l'opération de réactivation dure environ 20 heures.

Pour une conversion du phénol de 95 %, la sélectivité molaire en aniline atteint 98,3 % ; il se forme 1,5 % de diphénylamine et environ 0,2 % d'impuretés plus lourdes (triphénylamine, carbazole, etc.).

L'effluent du réacteur est refroidi à 60° C, notamment par échange thermique avec les charges de phénol et d'ammoniac, dans le but de condenser l'eau et les produits organiques. Les gaz sont en partie purgés, mais pour l'essentiel recomprimés avant d'être recyclés.

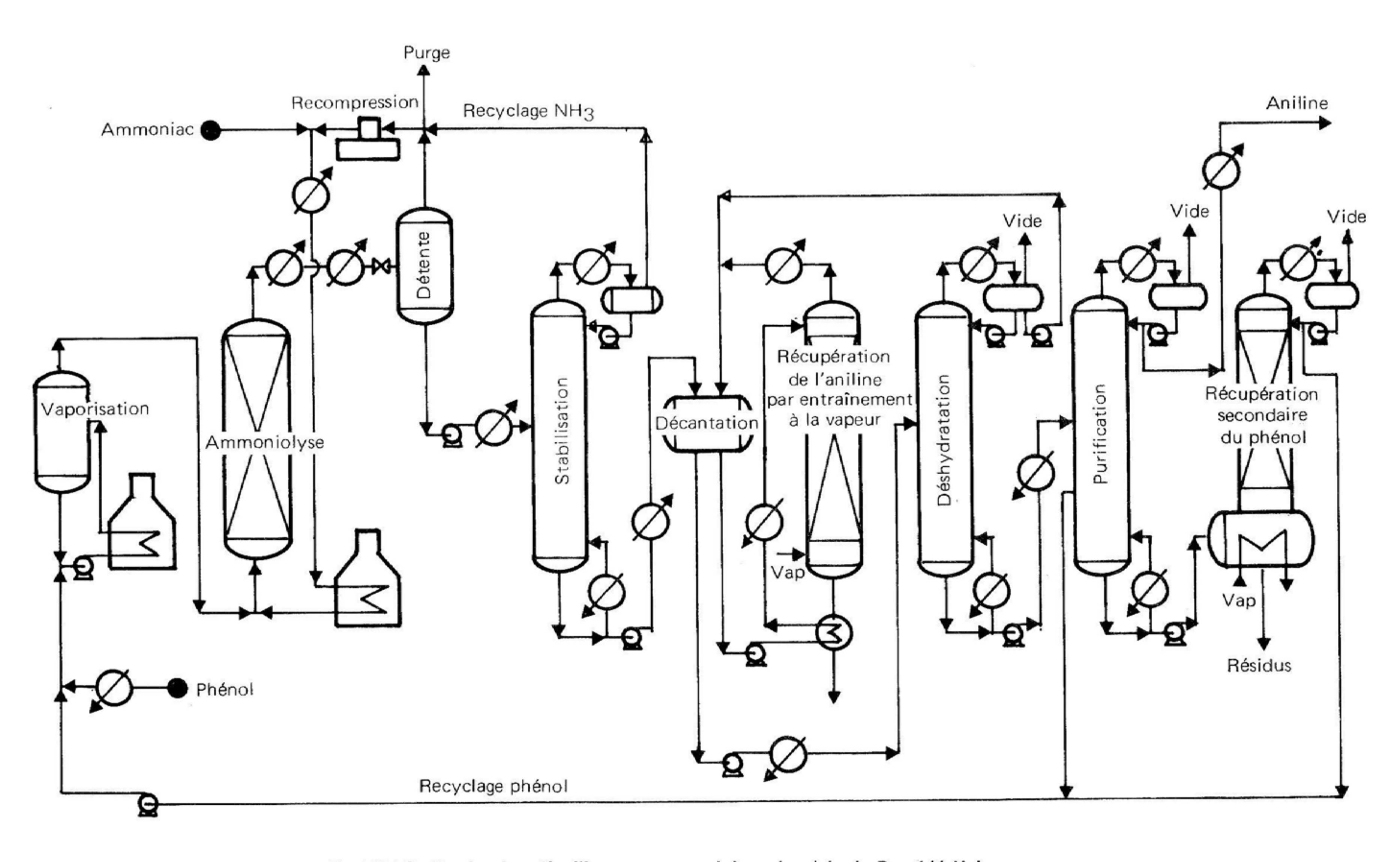


Fig. XIV.6. Production d'aniline par ammoniolyse du phénol. Procédé Halcon.

La fraction liquide est tout d'abord stabilisée (15 à 20 plateaux) : l'ammoniac récupéré en tête est recirculé ; elle est ensuite décantée. L'amine présente dans la fraction aqueuse inférieure est récupérée comme précédemment, par entraînement à la vapeur, sous la forme d'un hétéroazéotrope avec l'eau. La phase organique supérieure, après déshydratation sous vide (30 à 35 plateaux), est fractionnée, également sous vide (20 kPa abs., ≃ 100 plateaux) pour recueillir l'aniline aux spécifications en tête, et en soutirage un azéotrope aniline-phénol ($E_{1,013}$ = 186° C, teneur en phénol (% poids) = 42), qui est retourné au réacteur.

Ce procédé se compare favorablement à la voie classique, passant par le nitrobenzène, au niveau des investissements, mais sa rentabilité est fortement influencée par le prix du phénol utilisé.

III.2. LA SYNTHESE DU M.D.I. ET DU M.D.I. POLYMERE

III.2.1. Les voies industrielles classiques

Qu'il s'agisse du M.D.I. ou de ses polymères, la synthèse se fait en deux étapes. La première conduit à l'obtention de la diphénylméthane diamine ou des polyméthylènes polyphényles amines ; la seconde consiste à réaliser la phosgénation de l'amine obtenue :

III.2.1.1. La synthèse des polyamines (Fig. XIV.7)

La condensation du formol avec l'aniline en excès, en présence d'un acide (HCl), conduit aux diamino-2,4' et -4,4' diphénylméthanes :

H_2N — ⬡ — CH_2 — ⬡ — NH_2 et (NH_2)⬡ — CH_2 — ⬡ — NH_2

Une augmentation de la température ou du rapport aniline/formol favorise l'apparition de l'isomère-2,4' par rapport à celle du -4,4'.

Lorsque l'excès d'aniline est insuffisant, une proportion importante du diaminodiphénylméthane poursuit la condensation avec le formol, formant un mélange de triamine, tétramine, etc. qui constitue le polyméthylène polyphénylène amine (P.M.P.P.A.), dont la phosgénation conduira au M.D.I. polymère.

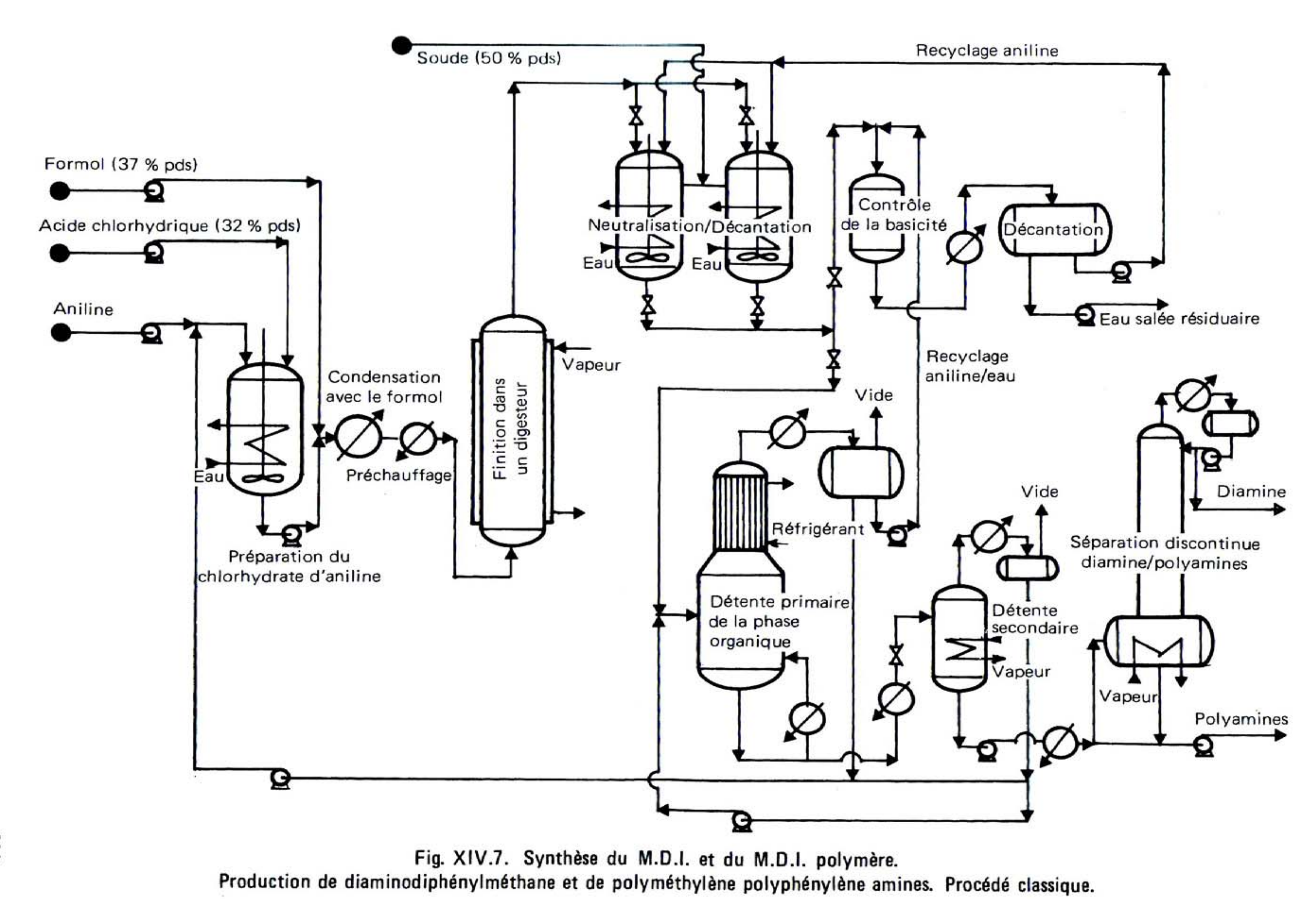


Fig. XIV.7. Synthèse du M.D.I. et du M.D.I. polymère.
Production de diaminodiphénylméthane et de polyméthylène polyphénylène amines. Procédé classique.

Bien qu'il soit possible, en utilisant le rapport aniline/formol approprié, de produire la diamine seule, les fabriquants de M.D.I. intègrent cette production dans celle des polyamines précurseurs de M.D.I. polymère. Il ne s'agira donc de décrire ici que la fabrication des polyamines, qui consiste à faire réagir le chlorhydrate d'aniline sur le formol.

— La préparation du chlorhydrate a lieu de façon semi-continue dans des réacteurs agités, dans lesquels on fait réagir un excès de 33 % poids d'aniline sur une solution d'acide chlorhydrique à 32 % poids. L'élimination des calories dégagées par la réaction est obtenue au moyen d'une circulation d'eau de refroidissement dans une double paroi.

— Le chlorhydrate d'aniline formé et une solution de formol à 37 % poids sont ensuite introduits dans un autre réacteur dit de condensation, dans lequel on maintient par une circulation d'eau froide la température entre **50 et 70° C.** Le réacteur est un véritable échangeur à double enveloppe dans lequel la réaction n'est pas poussée à son terme. Elle est complétée, après réchauffage, dans un «digesteur» opérant entre **100 et 105° C,** sous **0,35.10^{6} Pa abs.,** avec un temps de séjour de l'ordre de 4 heures. Le produit récupéré en tête est alors neutralisé à la soude (50 % poids), en quantités suffisantes pour atteindre un pH de 10—12, tout en maintenant la température vers 95° C. Cette opération se déroule en discontinu dans des récipients agités à double enveloppe disposés en parallèle. Après décantation, la phase inférieure constituée par de l'eau salée, dont on s'assure de la basicité, est refroidie, puis dirigée vers un nouveau décanteur dans lequel la solubilité de l'aniline étant diminuée, on la sépare pour la recycler à la neutralisation ; l'eau salée résiduelle est éliminée. La phase organique supérieure est constituée pour l'essentiel par les polyamines : elle renferme également de l'aniline (10 % poids) et de l'eau (5 % poids).

— La purification comporte une première élimination de l'aniline en excès par détente sous vide vers 170° C, sous 8 à 9 kPa abs. L'eau et l'amine recueillies en tête sont condensées et décantées. La fraction liquide est à nouveau détendue vers 230° C, sous vide poussé ($<$ 1 kPa abs.), ce qui permet de récupérer en tête l'aniline restant et de la recycler. On obtient en fond les polyamines qui sont refroidies avant d'être stockées à 100° C pour la phosgénation ultérieure.

— Lorsque l'on désire produire la diamine pure, une fraction des polyamines produites est soumise à une distillation en discontinu, fournissant en distillat la diamine ; le soutirage est renvoyé au stockage de polyamines.

— Une variante du procédé de fabrication du mélange de polyamines consiste à opérer la condensation du formol et de l'aniline en présence d'une solution de chlorure de sodium (procédé **Mobay**). Cette option présente l'avantage d'éviter la coûteuse opération de neutralisation de l'amine de départ par l'acide chlorhydrique.

III.2.1.2. La phosgénation des polyamines (Fig. XIV.8)

Le phosgène, produit par action du chlore sur le monoxyde de carbone, est absorbé dans le monochlorobenzène jusqu'à une concentration de 20 % poids. La solution obtenue est maintenue à une température inférieure à 10° C pour éviter l'évaporation du phosgène. Par ailleurs, les polyamines sont dissoutes dans le monochlorobenzène jusqu'à une teneur d'environ 18 % poids, et maintenues à 70° C afin d'en diminuer la viscosité.

Les deux solutions sont alors mélangées, en proportion telle que l'excès de phosgène soit de 200 % en moles et que le rapport molaire solvant/amines se situe entre 17 et 20/1.

L'ensemble des deux réactifs, ayant déjà partiellement réagi par simple contact, passe ensuite dans une série de trois réacteurs de phosgénation dont les températures s'élèvent progressivement de **50 à 120**, puis **140° C** en sortie.

La majeure partie du phosgène en excès et de l'acide chlorhydrique formé, ainsi que 80 % environ du monochlorobenzène, sont éliminés en tête des réacteurs de phosgénation et recyclés. L'effluent liquide issu du dernier de ces équipements est pour sa part admis dans un train de purification comportant les principales opérations suivantes :

– Une stabilisation, au cours de laquelle on élimine le phosgène et l'acide chlorhydrique par entraînement à l'azote.

– La récupération du phosgène et la séparation de ses deux impuretés principales, le monochlorobenzène et l'acide chlorhydrique, par distillation (10 à 15 plateaux).

– Le passage dans un évaporateur en couche mince, permettant d'éliminer les dernières traces de phosgène et de monochlorobenzène restant, sans risque de décomposition des polyamines.

– La purification des polyamines par détente sous vide (1,5 à 2 kPa abs.) à 180° C, niveau thermique atteint à l'issue d'un préchauffage par de la vapeur HP dans un échangeur à double enveloppe.

Par ailleurs, un fractionnement par distillation (20 à 25 plateaux), suivi d'un entraînement à la vapeur, est prévu pour la récupération du monochlorobenzène, ainsi qu'une section de traitement des effluents acides afin de régénérer un acide chlorhydrique à 32 % poids après en avoir éliminé le phosgène par absorption et décomposition par l'eau en CO_2 et HCl.

III.2.2. Le procédé Arco de carbonylation directe du nitrobenzène

Atlantic Richfield Co. a mis au point une voie de synthèse du M.D.I. et de ses polymères qui évite l'emploi d'aniline et de phosgène et, par conséquent, la production d'acide chlorhydrique.

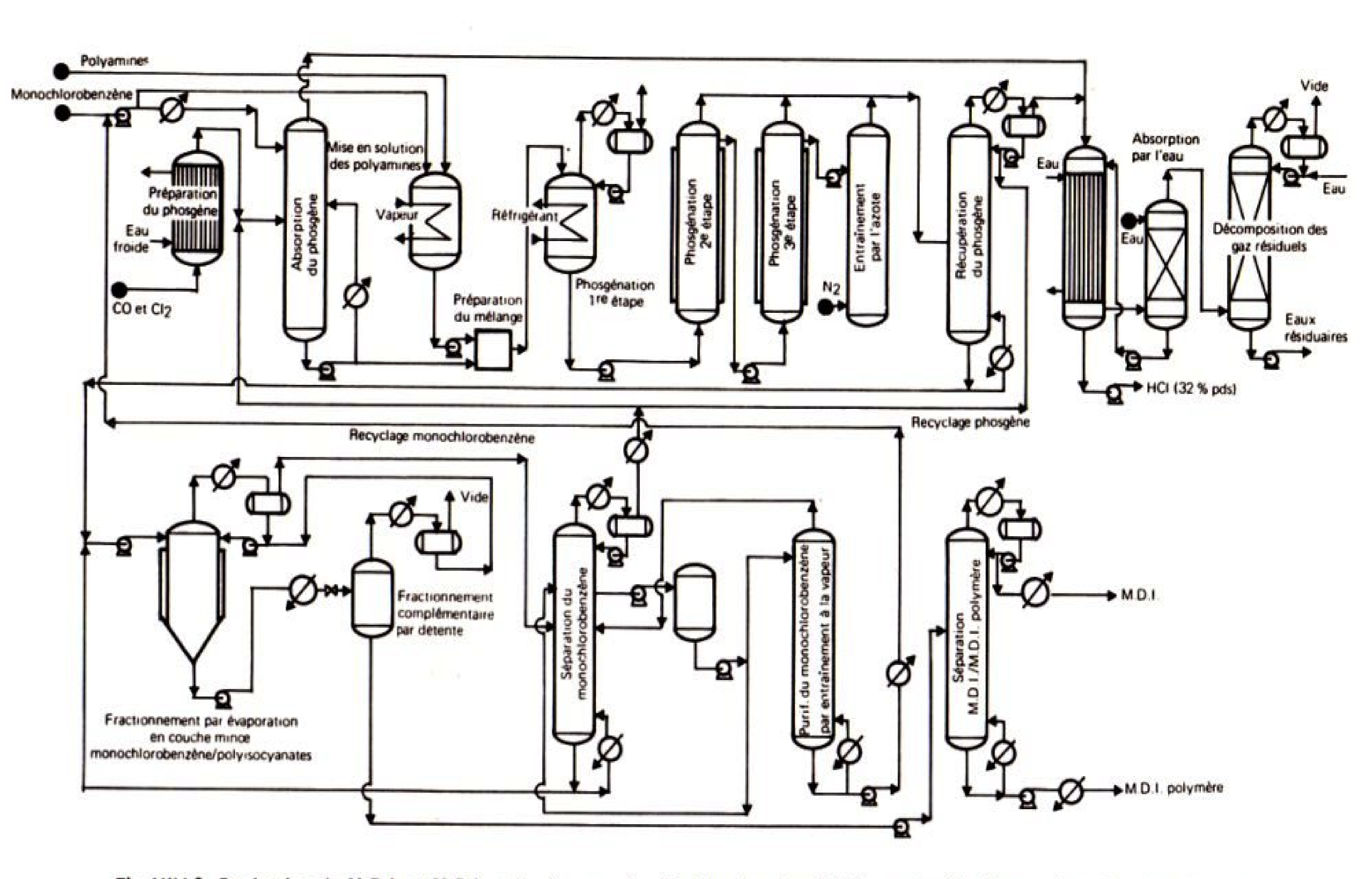


Fig. XIV.8. Production de M.D.I. et M.D.I. polymère par phosgénation de polyméthylène polyphénylène amines. Procédé classique.

Dans ce procédé, on fait tout d'abord réagir le monoxyde de carbone et un alcool (méthanol ou éthanol) sur le nitrobenzène pour former la N-phényl méthyluréthanne :

$$C_6H_5NO_2 + CO + ROH \longrightarrow C_6H_5NH-COOR \qquad \text{avec } R = CH_3 \text{ ou } C_2H_5$$

Dans une seconde étape, la condensation de l'uréthanne avec le formol aboutit à la méthylène diphényluréthanne et à ses oligomères :

$$2\ C_6H_5NH-COOR + HCHO \longrightarrow ROOCNH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NHCOOR$$

Enfin, la décomposition thermique de ce produit, entre 250 et 280° C, conduit au M.D.I. et à ses polymères avec régénération de l'alcool qui peut être recyclé :

$$ROOC-NH-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH-COOR \rightarrow O=C=N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-N=C=O + 2\ ROH$$

Ce procédé ne semble pas avoir eu à ce jour de développement industriel. L'étape de **carbonylation** est catalysée par le **sélénium** et l'**acétate de lithium.** Le nitrobenzène, en solution à 10 % poids dans l'alcool, réagit avec le monoxyde de carbone dans des réacteurs agités à double enveloppe, en série, maintenus par refroidissement à **150° C** et opérant sous une pression d'environ **6.10^6 Pa abs.** Pour un temps de séjour de l'ordre de 1,5 h, la conversion est quasi totale et la sélectivité molaire en uréthanne atteint 98 %. Les deux principaux sous-produits de la réaction, l'aniline et la diphénylurée, sont après séparation, recyclés au réacteur. Il est important de récupérer au maximum le sélénium en raison de son prix élevé et de sa toxicité.

L'étape de **condensation** a lieu également dans une série de réacteurs agités avec un excès de formol (10 à 15 % par rapport à la stœchiométrie). On opère à **100° C,** en présence d'un catalyseur acide **(HCl ou BF_3).** Le rendement molaire en diuréthanne atteint 97 %.

Tableau XIV.4

Production de M.D.I. et M.D.I. polymère. Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982)

Nature du produit	Nitrobenzène		Aniline		M.D.I. et M.D.I. polymère		
Nature du procédé	Nitration classique du benzène	Nitration adiabatique du benzène	Réduction catalytique du nitrobenzène	Ammoniolyse du phénol	Phosgénation classique de l'aniline	Phosgénation de l'aniline en présence de sel	Carbonylation directe du nitrobenzène
Technologie type	Biazzi	Du Pont	Biazzi	Mitsui	Biazzi	Mobay	Arco
Capacité de production (t/a)	100 000	100 000	75 000	75 000	50 000	50 000	50 000
Investissements en limites des unités (10^6 FF)	95	65	75	100	140	155	220
Consommations par tonne de produit :							
Matières premières :							
Benzène (t)	0,65	0,63	–	–	–	–	–
Nitrobenzène (t)	–	–	1,35	–	–	–	1,08
Aniline (t)	–	–	–	–	0,79	0,79	–
Phénol (t)	–	–	–	1,05	–	–	–
Sous-produits :							
Acide chlorhydrique (32 % pds) (t)	–	–	–	–	0,60	1,90	–
Diphénylamine (kg)	–	–	–	10	–	–	–
Produits chimiques :							
Hydrogène (kg)	–	–	80	–	–	–	–
Formol (37 % pds) (t)	–	–	–	–	0,42	0,42	0,45
Méthanol (kg)	–	–	–	–	–	–	80
Ammoniac (t)	–	–	–	0,25	–	–	–
Chlore (t)	–	–	–	–	0,67	0,67	–
Oxyde de carbone (t)	–	–	–	–	0,28	0,28	0,90
Acide nitrique (t)	0,53	0,52	–	–	–	–	–
Acide sulfurique (kg)	12	5	–	–	5	–	–
Soude (kg)	9	7	–	–	160	–	–
Chlorure de sodium (kg)	–	–	–	–	–	50	–
Utilités :							
Vapeur (t)	0,3	0,5	(–) 1,0	1,0	5,5	5,5	6,0
Electricité (kWh)	50	15	80	85	1 100	1 100	2 400
Combustible (10^6 kJ)	3	–	ε	1,5	–	–	–
Eau de refroidissement (m^3)	120	150	100	100	900	900	1 000
Eau de procédé (m^3)	0,2	0,2	0,2	0,2	–	–	15
Azote (Nm^3)	–	–	2	–	160	160	180
Catalyseurs et divers (FF)	10	10	40	25	100	150	1 200
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	3	3	3	3	7	6	9

L'étape finale de **décomposition** consiste à dissoudre le diuréthanne dans un solvant à haute température d'ébullition (hexadécane ou alkylbenzène) et à faire passer cette solution dans une série de réacteurs maintenus à **220° C**, et opérant dans un courant d'azote. On récupère l'alcool et le solvant par distillations (10 à 15 plateaux chacune), afin de les recycler ; la sélectivité molaire en polyisocyanates s'élève à près de 90 %.

III.3. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XIV.4 rassemble diverses informations à caractère économique sur la production de nitrobenzène, d'aniline, de M.D.I. et M.D.I. polymère.

III.4. USAGES ET PRODUCTEURS

Le tableau XIV.5 fournit un aperçu des spécifications commerciales moyennes du M.D.I. et du M.D.I. polymère.

Les principales utilisations de l'aniline et du M.D.I. en 1981, en Europe de l'Ouest, aux Etats-Unis et au Japon font l'objet des tableaux XIV.6 et XIV.7, qui fournissent par ailleurs, les productions, capacités et consommations de ces produits à cette même date pour ces trois zones géographiques.

Tableau XIV.5

Spécifications commerciales moyennes des M.D.I. et M.D.I. polymère

Isocyanate		M.D.I.	M.D.I. polymère
Pureté (%) mini.		99,5	132–135 (1)
Teneur en isomère-o,p (%) maxi.		7	–
Température de fusion (° C) mini.		35	–
Chlorures totaux	(ppm) maxi.	1 000	–
Chlore hydrolysable	(ppm) maxi.	500	3 000
Acidité (comptée en HCl)	(ppm) maxi.	500	3 000
Insolubles	(ppm) maxi.	200	0
Métaux lourds (2)	(ppm) maxi.	–	200
Densité (20/20° C)		1,19	1,20

(1) Equivalent isocyanate. (2) Va, Cr, Mn, Zn, Ga, Fe, Co, Ni.

Tableau XIV.6

Production et consommation d'aniline en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Isocyanates	65	60	55
Caoutchoucs	22	20	25
Teintures	9	7	13
Pesticides	2	6	2
Hydroquinone	–	3	–
Produits pharmaceutiques	2	4	5
Total	100	100	100
Origine (% produits) :			
Nitrobenzène (1)	100	100 (85) (2)	72
Phénol (2)	–	(15) (2)	28
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	280	290	70
Capacité (10^3 t/a)	470	530	100
Consommation (10^3 t/a)	315	300	80

(1) Environ 95% du nitrobenzène sont utilisés de façon captive à la production d'aniline.

(2) Répartition en 1982, après la mise en route d'une unité de 90 000 t/a de capacité pratiquant l'ammoniolyse du phénol.

Tableau XIV.7

Production et consommation de méthylène diisocyanate en 1981

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Polyuréthannes			
Mousses souples	3	2	32
Mousses rigides	73	82	44
Elastomères (RIM) (1)	12	6	24
Autres microcellulaires	6	2	–
Divers	6	8	–
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	320	230	50
Capacité (10^3 t/a)	360	350	60
Consommation (10^3 t/a)	270	170	55

(1) Reaction Injection Molding.

IV. LES POLYETHERS–POLYOLS

Ils résultent de la polyaddition d'un époxyde (oxyde de propylène ou d'éthylène) sur un initiateur à hydrogène actif (polyol, amine, acide, eau, etc.).

Le polypropylèneglycol (P.P.G.) est obtenu par polyaddition de l'oxyde de propylène sur le propylèneglycol, utilisé comme initiateur :

$$CH_3-CHOH-CH_2OH + n\,\underbrace{CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CH}}_{O} \rightarrow HO-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CH}-CH_2\left[OCH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CH}\right]_n OH$$

Parmi les polyéthers-triols, l'adduct avec le glycérol est industriellement le plus important :

$$HOCH_2-CHOH-CH_2OH + (x+y+z)\,\underbrace{CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CH}}_{O} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_2-O\left[CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHO}\right]_x \overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHOH} \\ | \\ CH\ -O\left[CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHO}\right]_y \overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHOH} \\ | \\ CH_2-O\left[CH_2-\overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHO}\right]_z \overset{\overset{\textstyle CH_3}{|}}{CHOH} \end{array}$$

Mais d'autres polyols, à plus grand nombre d'hydroxyles terminaux, sont préparés en initiant la polyaddition par le pentaerythritol ou par des sucres (glucose, raffinose, mannitol).

D'autre part, l'oxyde de propylène peut réagir avec l'hydrogène actif d'hydroxyles résultant de l'ouverture de cycles oxygénés, comme l'oxyde d'éthylène et le tétrahydrofuranne.

IV.1. LA TECHNIQUE DE FABRICATION

Une telle opération peut être décrite sur un exemple particulier, tel celui de l'obtention d'un adduct avec la glycérine (Fig. XIV.9). Bien que la fabrication de ce polyéther-polyol puisse se faire en continu, la plupart des fabricants opèrent en discontinu, en atmosphère

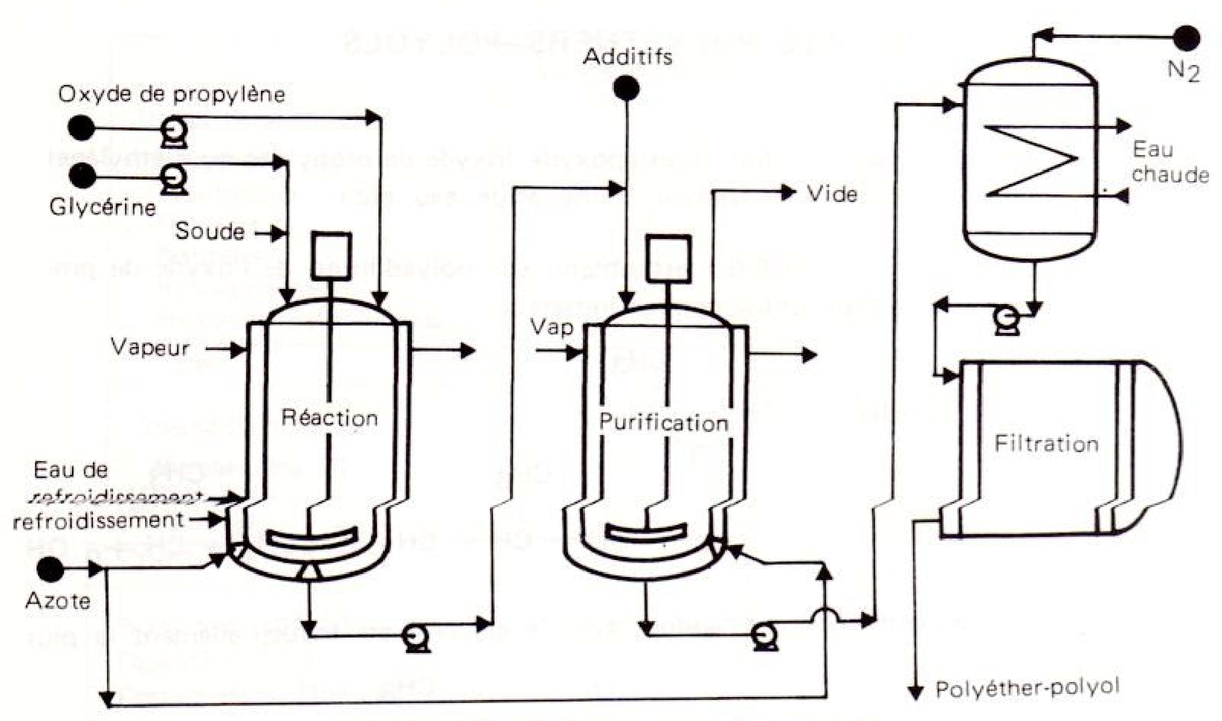


Fig. XIV.9. Production d'un polyéther-polyol.
Schéma de principe dans le cas de l'obtention d'un adduct avec la glycérine.

inerte pour éviter les oxydations responsables de la coloration du produit et en l'absence de toute trace d'humidité pouvant conduire à la formation de dérivés secondaires indésirables.

La glycérine (en général l'initiateur) et de la soude en pastilles, utilisée comme catalyseur, sont introduites dans un réacteur muni d'un système d'agitation, dont la puissance dépend de la masse moléculaire du produit que l'on désire obtenir. Le dispositif réactionnel, maintenu sous atmosphère d'azote, comporte une double enveloppe assurant au moyen de vapeur le préchauffage à **120—140° C** de la glycérine et du catalyseur. On y introduit alors l'oxyde de propylène, dont le débit est contrôlé de façon à maintenir la pression aux environs de **350 kPa abs.**, et réglé en fonction du degré d'avancement de la réaction. La réactivité du polymère en croissance diminuant lorsque sa masse moléculaire augmente, on doit, en effet, pour maintenir constante la pression dans le réacteur, réduire la vitesse d'addition de l'oxyde de propylène.

On élimine les calories dégagées au cours de la transformation par circulation d'eau dans la double enveloppe.

A la fin de l'addition de l'époxyde, qui dure environ 12 heures, on laisse la réaction se parfaire pendant encore environ 1 heure.

La sélectivité molaire atteint 92 % par rapport à la glycérine et 94 % par rapport à l'oxyde de propylène. La purification de l'effluent obtenu s'effectue dans un second

Tableau XIV.8

Production de polyéthers-polyols (cas de l'emploi de glycérine comme adduct).
Données économiques (conditions Europe de l'Ouest mi-1982).
Capacité de production : 20 000 t/a

Investissements en limites des unités (10^6 FF)	45
Consommations par tonne de produits :	
Matières premières :	
Glycérine (t)	0,025
Oxyde de propylène (t)	0,995
Utilités :	
Vapeurs (t)	0,5
Electricité (kWh)	35
Eau de refroidissement (m^3)	40
Produits chimiques et catalyseurs (FF)	150
Main-d'œuvre (nombre d'opérateurs postés)	5

Tableau XIV.9

Production et consommation de polyéthers-polyols pour polyuréthannes en 1981 (1)

	Europe de l'Ouest	Etats-Unis	Japon
Usages (% produits) :			
Mousses flexibles	69	74	63
Mousses rigides	18	15	19
Autres (2)	13	11	18
Total	100	100	100
Production (10^3 t/a)	640	700	150
Capacité (10^3 t/a)	1 150	1 000	335
Consommation (10^3 t/a)	520	600	145

(1) En 1979, aux Etats-Unis, la production de polyéthers-polyols s'est élevée à 700 000 t réparties comme suit en % poids :

Adducts de la glycérine	68
Adducts d'autres polyols	15
Polypropylèneglycol	14
Polyols ex tétrahydrofuranne	3

(2) Revêtements, élastomères, adhésifs, fibres, microcellulaires.

réacteur agité, à double enveloppe, opérant sous azote et maintenu sous un vide poussé (6 à 7 kPa abs.). Une température de 100° C et une pression partielle inférieure à 1 kPa abs. favorisent l'élimination des constituants légers. On ajoute par ailleurs un certain nombre de produits destinés à purifier le polyol. Il s'agit en particulier de charbon actif destiné à le décolorer, d'argiles acides pour la neutralisation de la soude, et d'adjuvants pour favoriser la filtration ultérieure. Le produit ainsi traité est stocké dans un bac où il est maintenu sous atmosphère d'azote à 75° C environ ; il passe ensuite dans un filtre-presse. Tous les équipements employés sont en acier inoxydable.

IV.2. DONNEES ECONOMIQUES

Le tableau XIV.8 permet d'avoir un aperçu de l'économie de la production de polyéthers-polyols, lorsque l'adduct utilisé est la glycérine.

IV.3. USAGES ET PRODUCTEURS

Les principaux débouchés des polyéthers-polyols en 1981 pour l'Europe de l'Ouest, les Etats-Unis et le Japon sont résumés dans le tableau XIV.9 qui indique par ailleurs, à cette même date, les productions, capacités et consommations pour ces trois zones géographiques.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre VII
LES OXYDES D'ETHYLENE ET DE PROPYLENE

L'OXYDE D'ETHYLENE

VAN OOSTEN (R.P.).- The manufacture of ethylene oxide. Journal of Inst. Petrol., nov. 1960, vol. 46, n° 443, p. 347-352.

BATA (G.L.), HAZELL (J.E.).- Olefin oxides. How they are made and how they are used. Oil & Gas Journal, 4 oct. 1965, vol. 63, n° 40, p. 107-111.

Oxyde d'éthylène.- Informations Chimie, Spécial mai 1968, n° 61, p. 27-50.

LANDAU (R.), BROWN (D.), SAFFER (A.), PORCELLI (J.A.).- The impact of new technologies. Chem. Engng. Progress, mars 1969, vol. 64, n° 3, p. 27-34.

STOBAUGH (R.B.), RAY (G.C.), SPINEK (R.A.).- Ethylene oxide: how, where, who. Future. Hydrocarbon Processing, oct. 1970, vol. 49, n° 10, p. 105-115.

CRANFIELD (J.).- Oxygen route to ethylene oxide shows up to advantage in glycol production. Petroleum & Petrochemical International, nov. 1973, vol. 13, n° 11, p. 28-30.

KIGUCHI (I.), KUMAZAWA (T.), NAKAI (T.).- For E.O. Air and Oxygen equal. Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 69-72.

GANS (M.), OZERO (B.J.).- For E.O. Air or Oxygen ? Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 73-77.

DE MAGLIE (B.).- Oxygen best for E.O. Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 78-80.

KUHN (W.).- What's U.S. P.O. and E.O. outlook ? Hydrocarbon Processing, oct. 1979, vol. 58, n° 10, p. 123-128.

OZERO (B.J.), PROCELLI (J.V.).- Can developments keep ethylene oxide viable ? Hydrocarbon Processing, mars 1984, vol. 63, n° 3, p. 55-61.

L'OXYDE DE PROPYLENE

FYVIE (A.C.).- Propylene and its derivatives. Chem. Industry, 7 mars 1964, n° 10, p. 384-388.

LANDAU (R.), BROWN (D.), RUSSELL (J.C.), KOLLAR (J.).- Epoxidation of olefins. VIIe Congrès Mondial du Pétrole, Mexico, 2-8 avril 1967.

New catalyst aids oxidation of propylene.- Chem. & Engng. News, 20 nov. 1972, p. 22-23.

YAMAGISHI (K.), KAGEYAMA (O.), HARUKI (H.), NUMA (Y.).- Make propylene-oxide direct. Hydrocarbon Processing, nov. 1976, vol. 55, n° 11, p. 102-104.

Propylene oxide routes are ready to take off.- Chem. Engng., 24 oct. 1977, vol. 84, nº 23, p. 84-86.

SIMMROCK (K.H.).- Compare propylene oxide routes. Hydrocarbon Processing, nov. 1978, vol. 57, nº 11, p. 105-113.

LANDAU (R.), SULLIVAN (G.A.), BROWN (D.).- Propylene oxide by the co-product processes. Chemtech., oct. 1979, p. 602-607.

Oxyde de propylène.- Un changement de dimension. Informations Chimie, mai 1981, nº 213, p. 171-179.

L'ETHYLENE ET LE PROPYLENEGLYCOLS

HALCON develops direct process for ethyleneglycol production.- European Chem. News, 9 août 1974, p. 23.

BROWNSTEIN (A.M.).- Economics of ethyleneglycol processes. Chem. Engng. Progress, sept. 1975, vol. 71, nº 9, p. 72-76.

WEISMANTEL (G.E.).- New technology sparks ethyleneglycol debate. Chem. Engng., 15 janv. 1979, vol. 86, nº 2, p. 67-70.

WEISS (A.H.), TRIGERMAN (S.), DUNNELLS (G.), LIKHOLOBOV (V.A.), BIRON (E.).- Ethyleneglycol from formaldehyde. Industrial & Engng. Chemistry, Process Design and development, 1979, vol. 18, nº 3, p. 522-527.

Ethyleneglycol.- Chemical Week, 7 mars 1984, vol. 134, nº 10, p. 32-35.

KOLLAR (J.).- Ethyleneglycol from syngas. Chemtech., août 1984, p. 504-511.

Chapitre VIII
LES DERIVES ACETIQUES

L'ACETALDEHYDE

JIRA (R.).- Acetaldehyde via the direct oxidation of ethylene. European Chem. News, large plant supplt., 20 sept. 1965, p. 58-64.

Acetaldehyde.- Informations Chimie, mars 1968, nº 58, p. 35-46.

SMIDT (J.).- Production of acetaldehyde. Economics and technical processes. Conference on acetylene or ethylene as raw materials for the Chemical Industry. Dechema, Frankfort-sur-Main, 27-28 mars 1968.

JIRA (R.), BLAU (W.), GRIMM (D.).- Acetaldehyde via air or oxygen. Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, nº 3, p. 97-100.

L'ACIDE ET L'ANHYDRIDE ACETIQUES

SITTIG (M.).- Acetic acid and anhydride. Noyes Development Corp., New York, 1965.

KRONIG (W.).- Production of acetic acid from n-butane. VII[e] Congrès Mondial du Pétrole, Mexico, 2-8 avril 1967.

PARIS (A.).- L'acide acétique et l'acétaldéhyde. Divers procédés de synthèse. Industrie Chimique, oct. 1968, vol. 55, n° 615, p. 421-431.

Acide acétique.- Informations Chimie, nov. 1968, n° 65, p. 59-76.

Anhydride acétique.- Informations Chimie, nov. 1968, n° 65, p. 79-80.

ELLWOOD (P.).- Acetic acid via methanol and synthesis gas. Chem. Engng., 19 mai 1969, vol. 76, n° 11, p. 148-150.

SCHWERDTEL (W.).- Make acetic acid from n-butenes. Hydrocarbon Processing, nov. 1970, vol. 49, n° 11, p. 117-120.

MORRISON (J.).- Hüls develops acetic acid from butenes route. Oil & Gas Journal International, oct. 1971, vol. 11, n° 10, p. 26-29.

Rhône-Poulenc/Melle-Bezons improve acetic acid process.- European Chem. News, 20 oct. 1972, p. 27.

GROVE (H.D.).- Lowest cost acetic via methanol. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, n° 11, p. 76-78.

LOWRY (R.P.), AGUILO (A.).- Acetic acid today. Hydrocarbon Processing, nov. 1974, vol. 53, n° 11, p. 103-113.

BERGIER (A.).- Acide acétique à partir de $CO + H_2$. Pétrole et Techniques, nov. 1978, n° 257, p. 23-26.

Eastman's new gamble: chemicals from coal.- Chemical Week, 18 avril 1984, vol. 134, n° 16, p. 34-36.

Chapitre IX
LES ALCOOLS

WICKSON (E.J.).- Monohydric alcohols. Manufacture, applications and chemistry. ACS Symposium Series 159, Washington (D.C.), 1981.

L'ETHANOL

BALL (I.M.D.).- Ethanol. ECMRA, 2nd International Conference, Londres, 27-28 mars 1969.

MARGILOFF (I.B.), REID (A.J.), O'SULLIVAN (T.J.).- Ethanol: manufacture and applications. ACS, 179th National Meeting, Houston (Tex.), 25-26 mars 1980.

REVUZ (B.).- L'éthanol, produit de fermentation. Journée d'étude de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, 21 janv. 1981. Brochure spéciale, p. 67-74.

Ethanol dehydration.- Gasohol USA, avril 1981, p. 13-14.

MEDNICK (R.L.), WEISS (L.H.), XIPPOLITOS (E.G.).- Ethanol from cellulosics. Chem. Engng. Progress, août 1982, vol. 78, n° 8, p. 68-73.

Ethanol by continuous fermentation.- European Chem. News, Biotechnology supplt., mai 1983, p. 20-21.

NYSTROM (J.M.), GREENWALD (C.G.), HARRISON (F.G.), GIBSON (E.D.).- Making ethanol from cellulosics. Chem. Engng. Progress, mai 1984, vol. 80, n° 5, p. 68-74.

L'ISOPROPANOL

Isopropanol.- Informations Chimie, juin-juil. 1966, n° 38, p. 36-44.

HORIE (T.), EMAIZUMI (M.), FUJIWARA (Y.).- New low cost isopropanol process. Hydrocarbon Processing, mars 1970, vol. 49, n° 3, p. 119-120.

VEBA fights challenge of new IPA processes.- European Chem. News, 10 mars 1972, p. 22.

NEIER (W.), WOELLNER (J.).- Use cation catalyst for IPA. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, n° 11, p. 113-116.

NEIER (W.), WOELLNER (J.).- Isopropanol alcohol by direct hydration. Chemtech., fév. 1973, p. 95-99.

ONOUE (Y.), MIZUTANI (Y.), AKIYAMA (S.), IZUMI (Y.).- Isopropanol par hydratation directe du propylène en présence d'un catalyseur soluble. Informations Chimie, oct. 1976, n° 159, p. 199-204.

ONOUE (Y.), MIZUTANI (Y.), AKIYAMA (S.), IZUMI (Y.).- Hydratation with water. Chemtech., juil. 1978, p. 432-435.

LES BUTANOLS

HOHENSCHUTZ (H.).- Oxo syntheses in large plants. European Chem. News, large plant supplt., 30 sept. 1966, p. 7-11.

Synthèse Oxo.- Informations Chimie, fév. 1968, n° 57, p. 91-105.

Alcools butyliques.- Informations Chimie, déc. 1969, n° 78, p. 63-73.

Butanol outlets dominate return on 2-ethylhexanol.- European Chem. News, 18-25 déc. 1970, p. 50-60.

O'ROURKE, KAVASMANECK (P.R.), UHL (R.E.).- Manufacture of n-butanol and 2-ethylhexanol by the rhodium Oxo process and applications of the alcohols. ACS, 179th National Meeting, Houston (Tex.), 25-26 mars 1980.

ROCHE (M.).- Butanols, produits de la pétrochimie : l'alcool butylique tertiaire. Journée d'étude de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, Paris, 21 janv. 1981. Brochure spéciale, p. 75-81.

GUETENS (E.G.), DEJOVINE (J.M.), YOGIS (G.J.).- TBA aids methanol/fuel mix. Hydrocarbon Processing, mai 1982, vol. 61, n° 5, p. 113-117.

Production of ter-butanol and isobutylene.- Chem. Engng., 12 déc. 1983, vol. 90, n° 25, p. 60.

LES ALCOOLS SUPERIEURS

LOBO (P.A.), COLDIRON (D.C.), VERNON (L.N.), ASHTON (A.T.).- The Alfol alcohol process. Chem. Engng. Progress, mai 1962, vol. 58, n° 5, p. 85-88.

GUCCIONE (E.).- Oxo process initiates 2-ethylhexanol synthesis. Chem. Engng., 24 mai 1965, vol. 72, n° 11, p. 90-92.

SITTIG (M.).- Oxo process and products. Noyes Development Corp., Park Ridge (N.J.), 1966.

LEMKE (H.).- Select best Oxo catalyst cycle. Hydrocarbon Processing, fév. 1966, vol. 45, n° 2, p. 148-152.

Les alcools Oxo.- Informations Chimie, mars 1968, n° 58, p. 71-78.

STEVENS (N.J.), LIWINGSTON (Y.).- A new route for alcohols. Chem. Engng. Progress, juil. 1968, vol. 64, n° 7, p. 61-66.

MILLER (S.A.).- Alfene and Alfol processes. Chem. & Process Engng., oct. 1969, vol. 50, n° 10, p. 103-106.

ISHIKAWA (Y.).- Improved Mitsubishi 2-ethylhexanol process. Chem. Economy & Engng. Reviews, janv. 1970, vol. 2, n° 1, p. 31-33.

WEBER (H.), FALBE (J.).- Oxo synthesis gains world-wide importance. Oil & Gas International, mai 1970, vol. 10, n° 5, p. 90-97.

WEBER (H.).- Production of 2-ethylhexanol from ethylene and propylene. Joint Conference Chemical Institute of Canada/American Chemical Society, Toronto, 24-29 mai 1970.

WEBER (H.).- Choosing raw materials for 2-ethylhexanol. Oil & Gas Journal, 26 avril 1971, vol. 69, n° 17, p. 82-83.

CORNILS (B.), PAYER (R.), TRAENCKNER (K.C.).- Oxo with rhodium catalysts. Hydrocarbon Processing, juin 1975, vol. 54, n° 6, p. 83-91.

WEBER (H.), DIMMLING (W.), DESAI (A.M.).- Make plasticizer alcohols this way. Hydrocarbon Processing, avril 1976, vol. 55, n° 4, p. 127-132.

FOWLER (R.), CONNOR (H.), BAEHL (R.A.).- A new Low Pressure Process for the Hydroformylation of Propylene. AICHE, 80th National Meeting, Kansas City (Mis.), 11-14 avril 1976.

FOWLER (R.), CONNOR (H.), BAEHL (R.A.).- Hydroformylate propylene at low pressure. Hydrocarbon Processing, sept. 1976, vol. 55, n° 9, p. 247.

BREWESTER (E.A.V.).- Low pressure Oxo process features rhodium catalyst. Chem. Engng., 8 nov. 1976, vol. 83, n° 24, p. 90-91.

Low pressure Oxo process yields a better product mix.- Chem. Engng., 5 déc. 1977, vol. 84, n° 26, p. 110-115.

MERCIER (S.).- Synthèse des fonctions aldéhyde, alcool et acide par synthèse Oxo. Pétrole et Techniques, nov. 1978, n° 257, p. 26-30.

VINCENT (R.E.).- Higher linear Oxo alcohols manufacture. ACS, 179th National Meeting, Houston (Tex.), 25-26 mars 1980.

WASHECHECK (P.H.).- Manufacture of higher straight-chain alcohols by the ethylene chain growth process. ACS, 179th National Meeting, Houston (Tex.), 25-26 mars 1980.

CORNILS (B.), MULLEN (A.).- 2-EH: what you should know. Hydrocarbon Processing, nov. 1980, vol. 59, n° 11, p. 93-102.

Chapitre X
PHENOL, ACETONE ET METHYLETHYLCETONE

LE PHENOL

AGNELLO (C.L.).- Synthetic phenol. Industrial & Engng. Chemistry, nov. 1960, vol. 52, n° 11, p. 894-900.

KEADING (W.W.).- How DOW makes phenol from toluene. Hydrocarbon Processing, nov. 1964, vol. 43, n° 11, p. 173-176.

PECKA (K.), SINGER (P.).- Cumene-phenol purification by fractional melting. European Chem. News, Large Plant Supplt., 27 sept. 1968, p. 82-84.

MITA (Y.), KAMETAKA (N.).- Up cumene yield with transalkylation. Hydrocarbon Processing, oct. 1968, vol. 47, n° 10, p. 122-124.

COCIANCICH (R.), MAFFIOLI (R.).- SRI plans for phenol expansion. European Chem. News, Large plants survey, 26 sept. 1969, p. 86-88.

ZABOTTO (G.).- Make pure phenol by extraction. Hydrocarbon Processing, fév. 1970, vol. 49, n° 2, p. 135-136.

FLEMING (J.B.), LAMBRIX (J.R.), NIXON (J.R.).- Safety in phenol from cumene process. Hydrocarbon Processing, janv. 1976, vol. 55, n° 1, p. 185-196.

PUJADO (P.R.), SALAZAR (J.R.), BERGER (C.V.).- Cheapest route to phenol. Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 91-96.

PERK (A.).- Phénol. ECMRA, 12th International Conference, Venise, 9-11 oct. 1978.

GELBEIN (A.P.), NISLICK (A.S.).- Make phenol from benzoic acid. Hydrocarbon Processing, nov. 1978, vol. 57, n° 11, p. 125-128.

BONACCI (J.C.), HECK (R.M.), MAHENDROO (R.K.), PATEL (G.R.), ALLAN (E.D.).- Hydrogenate AMS to cumene. Hydrocarbon Processing, nov. 1980, vol. 59, n° 11, p. 179-183.

CANFIELD (R.C.), UNRUH (T.L.).- Improving cumene yields via selective catalysis. Chem. Engng., 21 mars 1983, vol. 90, n° 6, p. 32-33.

L'ACETONE ET LA METHYLETHYLCETONE

SMITH (J.), KREKELER (H.).- New process for acetone and MEK. Hydrocarbon Processing, juil. 1963, vol. 42, n° 7, p. 149-152.

KUNUGI (T.), MATSUURA (T.), OGUNI (S.).- Isopropanol oxidizes this way. Hydrocarbon Processing, juil. 1965, vol. 44, n° 7, p. 116-122.

New technology seen trimming acetone market.- Oil & Gas Journal, 11 sept. 1978, vol. 76, n° 37, p. 61.

Chapitre XI
LES MONOMERES VINYLIQUES

L'ACETATE DE VINYLE

Make vinyl acetate from ethylene.- Hydrocarbon Processing, avril 1967, vol. 46, nº 4, p. 146-149.

KREKELER (H.), SCHMITZ (H.).- Vinylacetate on the basis of ethylene in the liquid phase with palladium salt catalysts. Conference on acetylene or ethylene as raw materials for the chemical industry, DECHEMA, Frankfort-sur-Main, 27-29 mars 1968.

SCHWERDTEL (W.).- Vinylacetate based on ethylene in the gas phase. Conference on acetylene or ethylene as raw materials for the chemical industry, DECHEMA, Frankfort-sur-Main, 27-29 mars 1968.

Ethylene or acetylene route to vinylacetate ?.- Chem. Engng., 12 août 1968, vol. 75, nº 17, p. 94-96.

MORRISON (J.).- Acetylene still has benefits for making vinylacetate. Oil & Gas Journal International, mai 1969, vol. 9, nº 5, p. 104-116.

Vinylacetate - Vapor phase process.- British Chem. Engng., Process SCAN, mai 1970.

BEDELL (K.R.), RAINBIRD (H.A.).- Make VAM from ethylene. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 141-143.

OHMAE (T.).- Development of ethylene process vinylacetate and process comparisons. Chem. Economy & Engng. Review, nov. 1972, vol. 4, nº 11, nº 55, p. 46-57.

USI's vapor phase process for VAM proves out.- Oil & Gas Journal, 22 janv. 1973, vol. 71, nº 4, p. 80-81.

CARROW (J.E.), GALLOWAY (B.F.).- Vinylacetate from ethylene. Chem. Engng., 16 avril 1973, vol. 80, nº 9, p. 92-93.

MANNING (P.C.E.).- Vinylacetate. ECMRA, 10th International Conference, Madrid, 13-15 oct. 1976.

VERDE (L.), MORENO (S)., RICCARDI (R.).- Combine C_2H_2/C_2H_4 for lowest cost. Hydrocarbon Processing, janv. 1978, vol. 57, nº 1, p. 162-164.

BROWN (R.D.), BENNETT (B.A.).- Commercial routes to vinylacetate. Chem. Engng. Progress, nov. 1978, vol. 74, nº 11, p. 11-13.

EHRIER (J.L.), JURAN (B.).- VAM and Ac_2O by carbonylation. Hydrocarbon Processing, fév. 1982, vol. 61, nº 2, p. 109-113.

LE CHLORURE DE VINYLE

BURKE (D.), MILLER (R.).- Oxychlorination. Chemical Week, 22 août 1964, vol. 95, nº 8, p. 93-108.

GOMI (S.).- Japan's new vinylchloride process. Hydrocarbon Process, nov. 1964, vol. 43, nº 11, p. 165-168.

EDWARDS (E.F.), WEAVER (T.).- New route to vinylchloride. Chem. Engng. Progress, janv. 1965, vol. 61, nº 1, p. 21-26.

SITTIG (M.).- Vinyl monomers and polymers. Noyes Development Corp., Park Ridge (N.J.), 1966.

BUCKLEY (J.A.).- Vinylchloride via direct chlorination and oxychlorination. Chem. Engng., 21 nov. 1966, vol. 73, n° 29, p. 102-104.

ALBRIGHT (L.F.).- Vinylchloride processes. Chem. Engng., 27 mars 1967, vol. 74, n° 7, p. 123-130.

ALBRIGHT (L.F.).- Manufacture of vinylchloride. Chem. Engng., 10 avril 1967, vol. 74, n° 8, p. 219-226.

REMIREZ (R.).- Dilute ethylene opens door to vinylchloride production in small plants. Chem. Engng., 22 avril 1968, vol. 75, n° 9, p. 142-144.

CAUDLE (P.G.).- Acetylene or ethylene as raw materials for vinylchloride. A review of economic facture. Chemistry & Industry, 9 nov. 1968, n° 45, p. 1 551-1 558.

Vinylchloride. Balanced chlorination process.- British Chem. Engng., Process SCAN, mai 1969.

ONOUE (Y.), SAKURAYAMA (K.).- Recent trends in vinylchloride processes. Chem. Economy & Engng. Review, nov. 1969, vol. 4, n° 11, n° 19, p. 17-20.

Chlorure de vinyle.- Informations Chimie, Spécial avril 1971, n° 95, p. 125-136.

Chlore-éthylène.- CHLOE, un nouveau procédé Pechiney/Saint-Gobain de production simultanée de chlorure de vinyle et de solvants chlorés. Informations Chimie, mai 1971, n° 96, p. 131-142.

BABA (H.).- EDC cracking furnace. Chem. Economy & Engng. Review, mai 1971, vol. 3, n° 5, n° 37, p. 23-28.

RIEGEL (H.), SCHINDLER (H.D.), SZE (M.C.).- Chlorinated hydrocarbons produced via Transcat. AICHE, 74th National Meeting, New Orleans (La.), 11-15 mars 1973.

KUREHA offers integrated oil cracking VCM process.- European Chem. News, 12 oct. 1973, p. 30.

WIMER (W.E.), FEATHERS (R.E.).- Oxygen gives low cost VCM. Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 81-84.

REICH (P.).- Air or oxygen for VCM ? Hydrocarbon Processing, mars 1976, vol. 55, n° 3, p. 85-89.

MACHIDA (M.), TANAKA (S.).- Vinylchloride monomer production without pollution. Chem. Economy & Engng. Review, nov. 1976, vol. 8, n° 11, n° 100, p. 31-36.

SITTIG (M.).- Vinylchloride and PVC manufacture. Process and environmental aspects. Noyes Data Corp., Park Ridge (N.J.), 1978.

GUGLIELMI (G.).- Future trend of chlorine technology. ECMRA, 12th International Conference, Venise, 9-11 oct. 1978.

Mc PHERSON (R.W.), STARKS (C.M.), FRYAR (G.I.).- Vinylchloride monomer ... What you should know. Hydrocarbon Processing, mars 1979, vol. 58, n° 3, p. 75-88.

SCHILLMOLLER (C.M.).- Alloy selection for VCM plants. Hydrocarbon Processing, mars 1979, vol. 58, n° 3, p. 89-93.

SAITO (R.), SUZUKI (S.).- Toagosei New Vinyclene Process. Chem. Economy & Engng. Review, juin 1979, vol. 11, n° 6, n° 128, p. 27-31.

VCM–PVC, la crise.- Informations Chimie, Spécial juin 1982, nº 226, p. 203-205.

Mc NAUGHTON (K.J.).- Ethylene dichloride process. Chem. Engng., 12 déc. 1983, vol. 90, nº 25, p. 54-58.

LES ACRYLATES ET METHACRYLATES

Propylene route to acrylic acid due soon.- Chem. Engng. News, 13 fév. 1967, vol. 45, nº 7, p. 48-53.

Les monomères acryliques.- L'Industrie Chimique, nov. 1968, vol. 15, nº 614, p. 455-466.

NAKATANI (H.).- Toyo's new acrylate process. Hydrocarbon Processing, mai 1969, vol. 48, nº 5, p. 152-154.

YOSHIMURA (I.).- Making acrylic acid via air oxydation of propylene. Chem. Engng., 14 juil. 1969, vol. 76, nº 15, p. 78-80.

SITTIG (M.).- Acrylic and vinyl fibers. Noyes Data Corp., Park Ridge (N.J.), 1972.

OHARA (T.), HIRAI (M.), SHIMIZU (N.).- Oxidize propylene to acrylics. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 85-88.

OLIVIER (K.L.), FENTON (D.M.), BIALE (J.).- New route to acrylic acid. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 95-96.

SAKUYAMA (S.), OHARA (T.), SHIMIZU (N.), KUBOTA (K.).- A new oxidation process for acrylic acid from propylene. Chemtech., juin 1973, p. 350-355.

WEIGERT (W.M.).- Acrolein from propylene aided by new catalyst. Chem. Engng., 25 juin 1973, vol. 80, nº 15, p. 68-69.

SCHAAL (G.E.).- Make acrolein from propylene. Hydrocarbon Processing, sept. 1973, vol. 52, nº 9, p. 218-220.

BASF improves oxo catalysts, has new acrylic acid route.- European Chem. News, 9 mai 1975, p. 36.

ODA (Y.), GOTOH (I.), UCHIDA (K.), MORIMOTO (T.), ENDOH (J.), UENO (T.).- New route to methyl methacrylate. Hydrocarbon Processing, oct. 1975, vol. 54, nº 10, p. 115-117.

DAVIS (J.C.).- Big changes in store for methyl methacrylate. Chem. Engng., 3 juil. 1978, vol. 85, nº 15, p. 25-27.

HASUIKE (T.), MATSUZAWA (H.).- Make MMA from spent-BB. Hydrocarbon Processing, fév. 1979, vol. 58, nº 2, p. 105-107.

ITAKURA (J.).- Present state and prospects for acrylic ester industry. Chem. Economy & Engng. Review, juil.-août 1981, vol. 13, nº 7-8, nº 150, p. 19-24.

NAKAMURA (T.), KITA (T.).- A new feedstock for the manufacture of methyl methacrylate emerges. Chem. Economy & Engng. Review, oct. 1983, vol. 15, nº 10, nº 172, p. 23-27.

L'ACRYLONITRILE

VEATCH (F.), CALLAHAN (J.L.), IDOL (J.D.), MILBERGER (E.C.).- New data on Sohio's acrylo process. Hydrocarbon Processing, nov. 1962, vol. 41, nº 11, p. 187-190.

SITTIG (M.).- Acrylonitrile. Noyes Development Corp., Park Ridge (N.J.), 1965.

GUCCIONE (E.).- Acrylonitrile's lattest synthesis from propylene. Chem. Engng., 15 mars 1965, vol. 72, nº 6, p. 150-152.

SPILLANE (L.J.), KOONS (R.E.).- Kinetics of acrylonitrile formation. Chem. Engng. Progress, mai 1966, vol. 62, nº 5, p. 92-98.

LICHTENBERGER (M.R.).- La fabrication de l'acrylonitrile à partir du propylène. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, 31 mai 1967, nº 183, p. 29-35.

CEVIDALLI (G.), NENZ (A.), CAPORALI (G.).- Aspetti e caratteristiche del processo «Montecani Edison» per acrilonitrile da propilene. Chemica Industria, août 1967, vol. 49, nº 8, p. 809-813.

SCHONBECK (R.).- OSW: Newest acrylonitrile process. Hydrocarbon Processing, août 1967, vol. 46, nº 8, p. 124-126.

DALIN (M.A.), KOLCHIN (I.K.), SEREBRYAKOV (B.R.).- Acrylonitrile. Technomic Publishing Co., West Port, 1970.

STOBAUGH (R.B.), CLARK (S.G. Mc H.), CAMIRAND (G.D.).- Acrylonitrile: how where, who. Future. Hydrocarbon Processing, janv. 1971, vol. 50, nº 1, p. 109-120.

CAPORALI (G.).- Montecatini Edison's acrylontrile process. AICHE, 65th National Meeting, Dallas (Tex.), 20-23 fév. 1972.

CAPORALI (G.).- How Montedison makes acrylo. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 144-146.

JONES (M.).- Ammoxidation processes for acrylonitrile manufacture. Past, present and future ? Symposium on synthetic fibre processes. Royal aeronautical Society, Londres, 6 déc. 1972.

OLSON (D.A.).- Acrylonitrile. AICHE, 83th National Meeting, Houston (Tex.), 20-24 mars 1977.

PUJADO (P.R.), VORA (B.V.), KRUEDING (A.P.).- Newest acrylonitrile process. Hydrocarbon Processing, mai 1977, vol. 56, nº 5, p. 169-172.

HAGGIN (J.).- Soviet work could give C_1 route to acrylonitrile. Chem. & Engng. News, 17 oct. 1983, p. 29-31.

LE CHLORE

VANDIJK (C.P.), SCHREINER (W.C.).- Hydrogen chloride to chlorine via the Kel-Chlor Process. Chem. Engng. Progress, avril 1973, vol. 69, nº 4, p. 57-63.

PPG, de Nora develop bipolar chlorine cell process.- European Chem. News, 8 juin 1973, p. 30.

DAVIS (J.C.).- Chlor-Alkali producers shift to diaphragm cells. Chem. Engng., 18 fév. 1974, vol. 81, nº 4, p. 84-87.

KIENHOLZ (P.J.).- Outlook for chlorine-caustic production. Chem. Engng. Progress, mars 1974, vol. 70, nº 3, p. 59-63.

LIEDERBACH (T.A.).- Reducing chlorine loss in a electrolysis plant. Chem. Engng. Progress, mars 1974, vol. 70, nº 3, p. 64-68.

PERRY (R.A.).- Mercury recovery from process sludges. Chem. Engng. Progress, mars 1974, vol. 70, nº 3, p. 73-80.

De Nora improves mercury chlorine cell technology.- European Chem. News, 12 avril 1974, p. 34.

PAYER (S.).- Recover chlorine from HCl. Hydrocarbon Processing, nov. 1974, vol. 53, n° 11, p. 147-150.

SCHREINER (W.C.), COVER (A.E.), HUNTER (W.D.), VAN DIJK (C.P.), JONGENBURGER (H.S.).- Oxidize HCl for chlorine. Hydrocarbon Processing, nov. 1974, vol. 53, n° 11, p. 151-156.

STINSON (S.C.).- Electrolytic cell membrane development surges. Chem. & Engng. News, 15 mars 1982, p. 22-25.

De Nora develops Hg recovery in chlorine production.- European Chem. News, 27 oct. 1972, p. 32.

Chapitre XII
LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYAMIDES

LE CYCLOHEXANE ET CYCLOHEXANOL—ONE

DUFAU (A.F.), ESCHARD (F.), HADDAD (A.C.), THONON (C.H.).- Un nouveau procédé pour l'obtention de cyclohexane haute pureté. Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides, sept. 1964, vol. XIX, n° 9, p. 970-981.

Cyclohex has its heyday.- Chemical Week, 20 nov. 1965, vol. 97, n° 21, p. 41-48.

PEET (W.A.), WINSOR (J.).- New BP route to cyclohexane features low operating cost. Oil & Gas Journal, 6 mars 1967, vol. 65, n° 10, p. 107-109.

FIELD (S.), DALSON (M.H.).- Economics of making cyclohexane. Hydrocarbon Processing, mai 1967, vol. 46, n° 5, p. 169-174.

REILLY (J.W.), SZE (M.C.).- Hydrogenating benzene to cyclohexane. Chem. Engng. Progress, juin 1967, vol. 63, n° 6, p. 73-75.

Nylon intermediates by cyclohexane oxidation.- British Chem. Engng., Process Supplt., nov. 1967.

ALAGY (J.), ASSELINEAU (L.), BUSSON (C.), CHA (B.), SANDLER (H.).- Selectively oxidize cyclohexane. Hydrocarbon Processing, déc. 1968, vol. 47, n° 12, p. 131-135.

OTANI (S.), SATO (M.).- New process for hydrogenation of benzene to cyclohexane. Japan Chemical Quarterly, janv. 1969, V-1, p. 33-34.

MILLER (S.A.).- Cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexanone. Chem. & Process Engng., juin 1969, vol. 50, n° 6, p. 73-75.

Boron has new oxidation applications.- Oil & Gas Journal, 15 déc. 1969, vol. 67, n° 50, p. 74-75.

CRAIG (R.G.).- Route gives volume output of high purity cyclohexane. Chem. Engng., 1er juin 1970, vol. 77, n° 12, p. 108-110.

NETTESHEIM (G.).- Extract cyclohexane with PA. Hydrocarbon Processing, août 1970, vol. 49, n° 8, p. 115-116.

HABERLE (M.).- Hazards and loss prevention cyclohexane air-oxidation process. European Federation of Chemical Engineers Meeting, Newcastle (on Tyne), 1971.

Poland details new cyclohexanone from benzene process.- European Chem. News, 4 mai 1973, p. 28.

COSYNS (J.), DERRIEN (M.), FORGE (A.), CHA (B.).- Cyclohexane route uses improved catalyst. Petroleum International, oct. 1974, vol. 14, nº 10, p. 14-16.

Mc CABE (J.).- Reformer revamped for cyclohexane. Oil & Gas Journal, 15 mars 1976, vol. 74, nº 11, p. 115-116.

L'ACIDE ADIPIQUE

TANAKO (K.).- Adipic acid by single stage. Hydrocarbon Processing, nov. 1974, vol. 53, nº 11, p. 114-120.

New catalytic route leads to adipic acid.- Chem. Engng., 14 mai 1984, vol. 91, nº 10, p. 34.

L'ADIPONITRILE

HURD (R.M.).- Adiponitrile made electrochemically. Hydrocarbon Processing, nov. 1964, vol. 43, nº 11, p. 154-156.

Japanese plan new adiponitrile route.- Chem. Engng. News, 2 oct. 1967, vol. 45, nº 2, p. 58-59.

Europeans focus on new route to adiponitrile.- Chem. Engng., 20 avril 1970, vol. 77, nº 8, p. 56 b-d.

VAN EYGEN (C.), HENDRICKX (A.), RAMIOULLE (J.), WALRAVENS (J.), VERHEYDEN (A.).- Nouveaux procédés d'hydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile, développés par U.C.B. Chimie et Industrie, Génie Chimique, janv. 1971, vol. 104, nº 1, p. 71-82.

SEKO (M.).- Development of electrolytic hydrodimerization of acrylonitrile. Chem. Economy & Engng. Review, oct. 1975, vol. 7, nº 10, nº 89, p. 20-24.

CHILDS (W.V.), WALTERS (H.C.).- Adiponitrile via EHD. Hydrocarbon Processing, nov. 1978, vol. 57, nº 11, p. 139-144.

BAIZER (M.M.).- The electrochemical route to adiponitrile (I). Chemtech., mars 1980, p. 161-164.

DANLY (D.E.).- The electrochemical route to adiponitrile (II). Chemtech., mai 1980, p. 302-311.

DANLY (D.E.).- Adiponitrile via improved EHD. Hydrocarbon Processing, avril 1981, vol. 60, nº 4, p. 161-164.

LE CAPROLACTAME ET LES AUTRES LACTAMES

SITTIG (M.).- Caprolactam and higher lactams. Noyes Development Corp., Park Ridge (N.J.), 1966.

SHERWOOD (P.W.).- Les débouchés des produits pétrochimiques dans la fabrication des nouveaux types de nylon. Chimie et Industrie, mars 1966, vol. 95, nº 3, p. 253-263.

HULME (P.), TURNER (P.E.).- Photochemical route to caprolactam. Chem. & Process Engng., nov. 1967, vol. 63, nº 11, p. 96-100.

HULME (P.), TURNER (P.E.).- Light paves the way to higher yields of caprolactam at lower costs. Chem. Engng., 25 mars 1968, vol. 75, nº 7, p. 80-82.

Caprolactame.- European Chem. News, Process Survey, 2 mai 1969.

MORRISON (J.).- New caprolactam route cuts byproduct output by half. Oil & Gas Journal, 24 août 1970, vol. 68, nº 34, p. 56-58.

TAVERNA (M.), CHITI (M.).- Compare routes to caprolactam. Hydrocarbon Processing, nov. 1970, vol. 49, nº 11, p. 137-145.

TSUDA (S.).- New process for caprolactam. Chem. Economy & Engng. Review, déc. 1970, p. 39-41.

ACHILLADELIS (B.).- A study in technological history. Part II: The development of the BASF caprolactam process. Chemistry & Industry, 12 déc. 1970, nº 50, p. 1 584-1 588.

ACHILLADELIS (B.).- A study in technological study. Part III: The development of the SNIA Viscosa caprolactam process. Chemistry & Industry, 19 déc. 1970, nº 52, p. 1 608-1 611.

LUCAS (G.).- Nouvelle conception de la réaction d'oximation par le chlorure de nitrosyle. Informations Chimie, août-sept. 1971, nº 99, p. 73-80.

DAMME (J.), VAN GOOLEN (J.T.), DE ROOIJ (A.H.).- Cyclohexanone oxime made without byproduct $(NH_4)_2SO_4$. Chem. Engng., 10 juil. 1972, vol. 79, nº 15, p. 54-55.

Caprolactam. INVENTA processes.- European Chem. News, Supplt. 29 sept. 1972, p. 3-4.

LOYSON (S.J.), NUNNINK (G.H.J.).- Caprolactam via HPO process. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 92-94.

Caprolactam route avoids byproducts.- Chem. & Engng. News, 9 avril 1973, p. 14-15.

KANEBO develops new caprolactam process.- European Chem. News, 11 mai 1973, p. 35.

GIUFFRE (L.), TEMPESTI (E.), FORNAROLI (M.), SIOLI (G.), MATTONE (R.), AIROLDI (G.).- New caprolactam process. Hydrocarbon Processing, sept. 1973, vol. 52, nº 9, p. 199-204.

NYPRO trebles its caprolactam capacity.- Sulphur, sept.-oct. 1973, nº 108, p. 24-27.

DE ROOIJ (A.H.), DE VRIES (H.A.W.), HEUNKS (A.M.A.).- Caprolactam without any ammonium sulfate byproduct. Chem. Engng., 18 mars 1974, vol. 81, nº 6, p. 54-55.

SIOLI (G.), GIUFFRE (L.).- Make caprolactam via PMK. Hydrocarbon Processing, juil. 1974, vol. 53, nº 7, p. 124-126.

HEATH (A.).- Caprolactam from toluene without ammonium sulfate. Chem. Engng., 22 juil. 1974, vol. 81, nº 15, p. 70-71.

NYPRO, a lesson not to be forgotten.- Chemical Age, 23 mai 1975, p. 14-15.

Caprolactam production: a survey of current technology.- European Chem. News, 30 avril 1976, p. 24-25.

Toluene rivals conventional caprolactam feedstocks.- European Chem. News, 25 juin 1976, p. 20-22.

DE ROOIJ (A.H.), DIJKHUIS (C.), VAN GOOLEN (T.T.).- Caprolactame : le procédé HPO. Informations Chimie, avril 1977, nº 165, p. 121-128.

SIMONS (T.J.F.).- Pulsed packed columns in the production routes to caprolactam. Chemistry & Industry, 7 oct. 1978, p. 748-757.

The manufacture of non-fertilizer nitrogen products. An outline of some production techniques.- Caprolactam. Nitrogen, nov.-déc. 1981, nº 134, p. 25-32.

Chapitre XIII
LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYESTERS

L'ACIDE TEREPHTALIQUE ET LE TEREPHTALATE DE DIMETHYLE

TOWLE (P.H.), BALDWIN (R.H.).- Make most aromatic acids using Mid Century oxidation process. Hydrocarbon Processing, nov. 1964, vol. 43, nº 11, p. 149-153.

Japanese process for pure terephthalic acid.- Chem. Engng., 26 avril 1965, vol. 72, nº 9, p. 70-72.

SITTIG (M.).- Dibasic acids and anhydrides. Noyes Development Corp., Park Ridge (N.J.), 1966.

LANDAU (R.), SAFFER (A.).- Development of the M.C. process. Chem. Engng. Progress, oct. 1968, vol. 64, nº 10, p. 20-26.

YOSHIMURA (T.).- New process can reduce terephthalic acid costs. Chem. Engng., 5 mai 1969, vol. 76, nº 10, p. 78-80.

ICHIKAWA (Y.), YAMASHITA (G.), TOKASHIKI (M.), YAMAJI (T.).- New oxidation process for production of terephthalic acid from p-xylene. Industrial & Engng. Chemistry, avril 1970, vol. 62, nº 4, p. 38-42.

TANI (T.), ENOKI (K.).- Make BHET without solvents. Hydrocarbon Processing, nov. 1970, vol. 49, nº 11, p. 146-150.

BRYANT (H.S.), DUVAL (C.A.), Mc MAKIN (L.E.), SAVOCA (J.I.).- Mobil's process for TPA. Chem. Engng. Progress, sept. 1971, vol. 65, nº 9, p. 69-75.

HEINICKE (K.).- Novel developments of the Witten DMT process. ACS, 164th National Meeting, New York, 27 août-1er sept. 1972.

MOBIL improves technology for TPA production.- European Chem. News, Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 72-80 et 82.

ICHIKAWA (Y.), TAKEUCHI (Y.).- Compare pure TPA processes. Hydrocarbon Processing, nov. 1972, vol. 51, nº 11, p. 103-108.

LUMMUS offers new terephthalic acid process.- Chem. & Engng. News, 2 avril 1973, p. 10.

NAKAOKA (K.), MIYAMA (Y.), MATSUHISA (S.), WAKAMATSU (S.).- Preparation of terephthalic acid using paraldehyde promotor. Industrial & Engng. Chemistry, Product Research & Developt., juin 1973, vol. 12, nº 2, p. 150-155.

Process converts p-xylene to DMT.- Oil & Gas Journal, 16 juil. 1973, p. 106-107.

GELBEIN (A.P.), SZE (M.C.), WHITEHEAD (R.T.).- New route to terephthalic. Hydrocarbon Processing, sept. 1973, vol. 52, nº 9, p. 209-215.

HIZIKATA (M.).- New process for fiber-grade high-purity terephthalic acid (HTA). Chem. Economy & Engng. Review, nov. 1977, vol. 9, nº 11, nº 111, p. 32-38.

UEDA (T.).- Hi-yield DMT by MITSUI. Hydrocarbon Processing, nov. 1980, vol. 59, nº 11, p. 143-148.

L'ANHYDRIDE MALEIQUE

MERIMS (R.), CLIFTON (P.V.).- Catalyst selectivity key to maleic anhydride process. European Chem. News, Large Plant Supplt., 27 sept. 1968, p. 136-138.

SHERWOOD (P.W.).- The technology of maleic production. World Petroleum, nov. 1968, vol. 39, nº 11, p. 48-61.

Maleic anhydride/fumaric acid. VEBA/BAYER process and VEBA process.- Oil & Gas Journal, 23 nov. 1970, vol. 68, nº 47, p. 60.

DI CIO (A.), ZETTEL (G.).- How S.A.V.A. makes maleic. Hydrocarbon Processing, sept. 1971, vol. 50, nº 9, p. 167-169.

USHIO (S.).- Maleic anhydride produced from C_4 hydrocarbons. Chem. Engng., 20 sept. 1971, vol. 78, nº 21, p. 107-109.

Joint process development improves MA process yield.- European Chem. News, Large Plant Survey, 13 oct. 1972, p. 40-44.

MITSUBISHI CHEMICAL details its C_4 based maleic process.- European Chem. News, 5 avril 1974, p. 30.

Belgians tap PA wastes for maleic anhydride.- Chem. Engng., 2 sept. 1974, vol. 81, nº 18, p. 20 b-d.

Continuous recovery of pure maleic anhydride perfected.- Oil & Gas Journal, 9 sept. 1974, vol. 72, nº 36, p. 103.

WEYENS (E.).- Recover maleic anhydride. Hydrocarbon Processing, nov. 1974, vol. 53, nº 11, p. 132-134.

L'anhydride maléique.- L'industrie du Pétrole, juin 1975, p. 62-63.

WIRTH (F.).- Recover MA from PA scrubber water. Hydrocarbon Processing, août 1975, vol. 54, nº 8, p. 107-108.

LENZ (D.), DE BOUILLE (M.).- Le procédé BAYER pour la fabrication d'anhydride maléïque à partir de butènes. Revue de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, mars-avril 1976, nº 236, p. 20-23.

DE MAIO (D.A.).- Will butane replace benzene as a feedstock for maleic anhydride. Chem. Engng., 19 mai 1980, vol. 87, nº 10, p. 104-106.

Nouveau procédé de récupération de l'anhydride maléïque.- Chimie Actualités, 2 juin 1976, p. 33-34.

WOHLFART (K.), EMIG (G.).- Compare maleic anhydride routes. Hydrocarbon Processing, juin 1980, vol. 59, nº 6, p. 83-90.

MALOW (M.).- Benzene or butane for MAN. Hydrocarbon Processing, nov. 1980, vol. 59, nº 11, p. 149-153.

Butane beating benzene as maleic feed.- Chem. Engng., 2 nov. 1981, vol. 88, nº 22, p. 25.

BUDI (F.), NERI (A.), STEFANI (G.).- Future MA keys to butane. Hydrocarbon Processing, janv. 1982, vol. 61, nº 1, p. 159-161.

CORBETT (J.).- Butane takes over the maleic industry. Chemical Business, 3 mai 1982, p. 35-39.

A new maleic process awaits better times.- Chemical Week, 6 oct. 1982, vol. 131, nº 14, p. 31-32.

L'ANHYDRIDE PHTALIQUE

GRAHAM (J.J.), WAY (P.F.).- Phthalic anhydride by fluid bed process. Chem. Engng. Progress, janv. 1962, vol. 58, nº 1, p. 96-100.

SPITZ (P.H.).- Phthalic anhydride revisited. Hydrocarbon Processing, nov. 1968, vol. 47, nº 11, p. 162-168.

JOUY, GRAULIER.- La production d'anhydride phtalique. Informations Chimie, Spécial catalyse, 1969, p. 65-68.

ALLAN (J.P.).- Phthalic anhydride. ECMRA, 2nd International Conference, Londres, 27-28 mars 1969.

ELLWOOD (P.).- New life for fixed-bed phthalic anhydride route. Chem. Engng., 2 juin 1969, vol. 76, nº 12, p. 80-82.

Phthalic anhydride VON HEYDEN process.- British Chem. Engng. Process SCAN, sept. 1969.

TRUMAN (A.H.).- Batch distillation of phthalic anhydride. Chem. Engng. Progress, mars 1970, vol. 66, nº 3, p. 62-65.

GRAHAM (J.J.).- The fluidized bed phthalic anhydride process. Chem. Engng. Progress, sept. 1970, vol. 66, nº 9, p. 54-58.

SCHWAB (R.F.), DOYLE (W.H.).- Hazards in phthalic anhydride plants. Chem. Engng. Progress, sept. 1970, vol. 66, nº 9, p. 49-53.

KOOPMANN (J.), BURGER (G.).- Verfahrenstechnische Problem beider Großanlage der Phthalsaureanhydrid Synthese. Het Ingernieursblad, 1971, 40e Jaargang, nº 21, p. 637-640.

VON HEYDEN offers high space velocity PA catalyst.- European Chem. News, 8 oct. 1971, p. 40.

MORRISON (J.).- BASF's new phthalic anhydride process promises low cost production. Petroleum and Petrochemical International, déc. 1971, vol. 11, nº 12, p. 77-80.

Phthalic anhydride by vapor phase oxidation.- Oil & Gas Journal, 12 mars 1973, vol. 71, nº 11, p. 82.

ZIMMER (J.C.).- New phthalic anhydride process. Hydrocarbon Processing, fév. 1974, vol. 53, nº 2, p. 111-112.

MOORES (C.W.).- Control PA emissions. Hydrocarbon Processing, oct. 1975, vol. 54, nº 10, p. 100-103.

DOW (R.M.), MISERLIS (C.D.).- Recover power from phthalic plants. Hydrocarbon Processing, avril 1977, vol. 56, nº 4, p. 167-170.

WIEDEMANN (O.), GIERER (W.).- Phthalic anhydride made with less energy. Chem. Engng., 29 janv. 1979, vol. 86, nº 3, p. 62-63.

DE VIRGILIIS (A.), GERUNDA (A.).- Optimize energy usage in phthalic anhydride units. Hydrocarbon Processing, mai 1982, vol. 61, nº 5, p. 173-175.

DI CIO (A.), ARA (R.).- Phthalic anhydride. An european outlook. ECMRA, 16th International Conference, Oslo, 11-13 oct. 1982.

SATO (T.), NAKANISHI (Y.), HARUNA (Y.).- Recycling vent gas improves phthalic anhydride process. Hydrocarbon Processing, oct. 1983, vol. 62, nº 10, p. 107-110.

VERDE (L.), NERI (A.).- Un nouveau catalyseur ambivalent pour la production d'anhydride phtalique. Informations Chimie, mars 1984, nº 247, p. 141-143.

LES DIOLS

TSUTSUMI (Y.).- Technological trends in 1,4-butanediol. Chem. Economy & Engng. Review, mai 1976, vol. 8, nº 5, nº 95, p. 45-50.

BROWNSTEIN (A.M.), LIST (H.L.).- Which route to 1,4-butanediol ? Hydrocarbon Processing, sept. 1977, vol. 56, nº 9, p. 159-162.

TAMURA (M.), KUMANO (S.).- New process for 1,4-butanediol via allyl alcohol. Chem. Economy & Engng. Review, sept. 1980, vol. 12, nº 9, nº 141, p. 32-35.

1,4-butanediol and THF: process details are out.- Chem. Engng., 12 janv. 1981, vol. 88, nº 1, p. 61.

Chapitre XIV
LES MONOMERES POUR LA SYNTHESE DES POLYURETHANNES

LE NITROBENZENE – L'ANILINE

MURTHY (M.S.), DESHPANDE (P.K.), KULOOR (N.R.).- Design of a fluidized bed reactor for the vapor phase reduction of nitrobenzene to aniline. Chem. Age of India, sept. 1964, vol. 15, nº 9, p. 981-984.

ALBRIGHT (L.F.), VAN MUNSTER (F.H.), FORMAN (J.C.).- Continuous processes for reducing nitroaromatics to aromatic amines. Chem. Engng., 6 nov. 1967, vol. 74, nº 23, p. 251-259.

POLINSKI (L.M.), HARVEY (E.A.).- Aniline production by dual function catalyst. Industrial & Engng. Chemistry, Product Research & Developt., avril 1971, vol. 10, nº 4, p. 365-369.

COX (P.R.), STRACHAN (A.N.).- Two phase nitration of toluene (I). Chem. Engng. Sci., mars 1972, vol. 27, nº 3, p. 457-463.

COX (P.R.), STRACHAN (A.N.).- Two phase nitration of toluene (II). Chem. Engng. Journal, mars 1972, vol. 4, nº 3, p. 253-261.

BECKER (M.), RUSSEL (J.L.).- Aniline from phenol. Chem. Engng., 2 avril 1973, vol. 80, nº 8, p. 42-43.

CHAPMAN (J.W.)., COX (P.R.), STRACHAN (A.N.).- Two phase nitration of toluene. Chem. Engng. Sci., mai 1974, vol. 29, nº 5, p. 1 247-1 251.

GANS (M.).- Which route to aniline ? Hydrocarbon Processing, nov. 1976, vol. 55, nº 11, p. 145-150.

Safe continuous production of nitro-organics.- Processing, mai 1977, p. 45.

BOFORS offers improved process for aromatics nitration.- European Chem. News, 17 nov. 1978, p. 25.

KANHERE (J.M.), CHANDALIA (S.B.).- Elimination of the use of sulfuric acid in the nitration of aromatic compounds. Chem. Age of India, mai 1979, vol. 30, nº 5, p. 405-409.

Mc KECHNIE (I.), BAYER (F.), DRENNAN (J.).- Aniline: phenol feed chosen. Chem. Engng., 29 déc. 1980, vol. 87, nº 26, p. 26-27.

LES ISOCYANATES

Isocyanates.- Informations Chimie, Spécial avril 1971, nº 95, p. 159-170.

LOPEZ (A.W.).- Toluene diisocyanate. AICHE, 83th National Meeting, Houston (Tex.), 20-24 mars 1977.

ROBIN (J.).- La chimie des isocyanates et son application aux polymères. Informations Chimie, avril 1978, nº 176, p. 203-211.

REMIREZ (R.).- Isocyanates on the move. Chem. Engng., 24 sept. 1979, vol. 86, nº 20, p. 80-84.

INDEX

A

ACETALDEHYDE, 33-46

Données économiques, 45.
Production par :
- Clivage de l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, 131.
- Déshydrogénation de l'éthanol, 35.
- Hydratation de l'acétylène, 36-38.
- Oxydation :
  . De l'éthanol, 33-35.
  . De l'éthylène, 39-44, 161, 361 :
    Procédé en deux étapes, 43-44.
    Procédé en une étape, 41-43.
    Réactions, 39-40.
  . Des hydrocarbures saturés, 38.
- Transformation du mélange H_2/CO, 95.
Promoteur dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 333.
Spécifications, 46.
Transformation en :
- Acide acétique, 14, 47-50, 55, 162-163, 308.
- Acide peracétique, 19.
- Acrylonitrile, 217, 258.
- Anhydride acétique, 71-74.
- Butanol-1, 90.
- Diacétate d'éthylidène, 166-167.
- Ethanol, 81, 84.
Usages et producteurs, 46.

ACETATE DE METHYLE

Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 167.
- De l'acide acétique, 49-50, 59-62.
- De l'anhydride acétique, 74.
Production à partir :
- Du gaz de synthèse, 167.

ACETATE DE VINYLE, 157-169

Données économiques, 168.
Production à partir :
- D'acétaldéhyde et d'anhydride acétique, 166-167.
- D'acétate de méthyle, 167.
- D'acétylène, 157-161.
- De diacétate d'éthylèneglycol, 167.
- D'éthylène, 157, 161-166 :
  . Procédés en phase liquide, 161-163.
  . Procédés en phase vapeur, 161, 163-166.
Spécifications, 169.
Usages et producteurs, 168-169.

ACETONE, 142-153

Données économiques, 153.
Importance relative des voies d'obtention, 142-143.
Production par :
- Clivage de l'hydroperoxyde de cumyle, 122, 129-131, 143.
- Cooxydation du propylène et de l'isobutane, 15-19, 143.
- Déshydrogénation de l'isopropanol, 143-147 :
  . Procédé en phase liquide, 144, 145-147.
  . Procédé en phase vapeur, 147.
  . Réactions, 143, 145.
- Fermentation acétono-butylique, 95, 143.
- Oxydation :
  . De l'isopropanol, 43, 148.
  . Des hydrocarbures saturés, 50-54.
  . Du propylène, 149-152, 161 :
    Procédés, 150-152.
    Réactions, 149, 151.
Spécifications, 153.
Transformation en :
- Acide acétique, 55.
- Anhydride acétique, 68-71.
- Cétène, 68-71.
- Méthacrylates, 230-235.
Usages et producteurs, 153.

ACETONITRILE

Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acrylonitrile, 248-257.
Transformation en :
- Acrylonitrile, 253.

ACETOPHENONE

Sous-produit dans la synthèse :
- Du phénol, 128-130.

ACETOXYLATION

De l'éthylène en mono et diacétates d'éthylèneglycol, 26, 167.
Du benzène en acétate de phényle, 138-139.
Du butadiène en diacétoxy-1,4 butène-2, 359, 366-367.
Du propylène en diacétate de propylèneglycol, 29.
Du propylène en hydroxyacétate de propylèneglycol, 21.

ACETYLENE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 157, 158-161.
- De l'acide acrylique, 217-219.
- De l'acrylonitrile, 247, 258.
- Des acrylates, 220, 223-226.
- Du butanediol-1,4, 359, 363-365.
- Du chlorure de vinyle, 170-174, 182-185.
- Du diacétate d'éthylidène, 74.

ACIDE ACETIQUE, 47-65

Données économiques, 62-63.
Production par :
- Carbonisation du bois, 62.
- Carbonylation du méthanol, 47, 58-62 :
  . Procédé basse pression, 60-62.
  . Procédé haute pression, 59-60.
  . Réactions, 58-59.
- Oxydation de l'acétaldéhyde, 47-50, 162-163 :
  . Procédé, 48-50.
  . Réactions, 47-48.
- Oxydation des oléfines, 47, 54-57 :
  . Oxydation directe des n-butènes, 54-55.
  . Oxydation indirecte des n-butènes, 55-57.
- Oxydation des paraffines, 47, 50-54 :
  . Oxydation du n-butane, 51-52.
  . Oxydation d'une essence légère, 52-54.
- Transformation du mélange H_2/CO, 62.
Produit chimique dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 329-332.
- Du butanol-1, 90.
- Du diacétoxy-1,4 butène-2, 359, 366-367.
- Du propylèneglycol, 29.
Transformation en :
- Acétate d'éthyle, 242.
- Acétate de phényle, 116, 138-139.
- Acétate de vinyle, 157-166.
- Acide peracétique, 21.
- Anhydride acétique, 65-71, 74.
- Cétène, 65-68, 218.
- Diacétate de propylèneglycol, 29.
- Diacétate d'éthylèneglycol, 26, 167.
- Diacétate d'éthylidène, 74, 166-167.
Usages et producteurs, 64-65.

ACIDE ACRYLIQUE, 213-219, 244-245

Données économiques, 243-244.
Production par :
- Carbonylation oxydante de l'éthylène, 214, 218-219.
- Hydrolyse de l'acrylonitrile, 219.
- Hydrolyse de la cyanhydrine d'éthylène, 213, 218.
- Oxydation du propylène, 213, 214-217 :
  . Conditions opératoires, 214-215.
  . Procédés, 215-217.
  . Réactions, 214.
- Polymérisation de la β-propiolactone, 214, 218.
- Synthèse de Reppe sur l'acétylène, 219.
Spécifications, 244.
Transformation par :
- Action de l'oxyde d'éthylène en acrylates supérieurs, 229.
- Estérification en acrylates, 220-222, 277.
Usages et producteurs, 245.

ACIDE ADIPIQUE, 272-278

Données économiques, 276-277.
Production par :
- Carbonylation du butadiène, 275, 277.
- Dimérisation des acrylates, 277.
- Hydrogénation du phénol, 272.
- Oxydation du cyclohexane :
  . Directe, 275.
  . Indirecte, 273-275.
Schémas d'obtention, 265.
Spécifications, 276.
Transformation en :
- Acide hydroxy-6 caproïque, 308.
- Adiponitrile, 265, 278-279.
- Hexanediol-1,6, 289.
- Polyesters, 325.
- Polyesters-polyols, 378.
Usages et producteurs, 277-278.

ACIDE AMINO-11 UNDECANOIQUE, 310-315
Données économiques, 315.
Production par :
- Amination de l'acide bromo-11 undécanoïque, 315.
- Bromuration de l'acide undécénoïque, 314.
- Hydrolyse de l'undécénoate de méthyle, 314.
- Pyrolyse du ricinoléate de méthyle, 311, 314.
- Transestérification de l'huile de ricin, 311.
Schémas d'obtention, 312-313.

ACIDE BENZOIQUE
Production par :
- Oxydation du toluène, 116, 131-134, 305-306, 335-336.
Transformation en :
- Acide hexahydrobenzoïque, 305-307.
- Acide téréphtalique, 335-336.
- Phénol, 116, 134-137.

ACIDE BORIQUE
Réactif dans la synthèse :
- Des alcools, 101.
- Du caprolactame, 302.
- Du mélange cyclododécanol/one, 318-319.
- Du mélange cyclohexanol/one, 138, 273-274.

ACIDE BROMHYDRIQUE
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide bromo-11 undécanoïque, 312-314.
- De l'acide téréphtalique, 330.

ACIDE BROMO-11 UNDECANOIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acide amino-11 undécanoïque, 312-315.

ACIDE CHLORHYDRIQUE
Réactif dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 39-43.
- De l'acétate de vinyle, 161-163.
- De l'acétone, 149-152.
- De l'acide acrylique, 219.
- De l'acide fumarique, 349.
- De l'acrylonitrile, 258-259.
- De l'adiponitrile, 280-281.
- De la méthyléthylcétone, 156.
- De l'aniline, 394.
- De l'éthylèneglycol, 26.
- Des acrylates, 223.
- Des diaminodiphénylméthanes, 398-400.
- Du chlore, 199-205.
- Du chlorure de nitrosyle, 302-304, 320-321.
- Du chlorure de vinyle, 170-174, 182-185.
- Du dichloréthane, 187-195.
- Du méthylène diphényluréthanne, 403.
- Du phénol, 118-121.
Sous-produit dans la synthèse :
- Du chlorure de vinyle, 178-185, 195-198.
Transformation en :
- Chlore par oxychloration, 186-188.

ACIDE CYANHYDRIQUE
Production, 230-231, 234.
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide acrylique, 218.
- De l'acrylonitrile, 247, 257-259.
- De la cyanhydrine d'acétone, 231-234.
- De la cyanhydrine d'éthylène, 218, 222, 257.
- De l'adiponitrile, 280-281.
- Des acrylates, 222.
- Des dicyanobutènes, 281.
- Des méthacrylates, 230-235.
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acrylonitrile, 230, 248-257.

ACIDE CYANO-11 UNDECANOIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du lauryllactame, 322.

ACIDE FORMIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 48, 51-56, 59-62.

ACIDE FUMARIQUE
Production par :
- Isomérisation de l'acide maléique, 325, 348-349.

ACIDE GLYCOLIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 26.

ACIDE HEPTANOIQUE
Production par :
- Oxydation de l'heptanal, 312, 314.

ACIDE HEXAHYDROBENZOIQUE (CYCLOHEXANE CARBOXYLIQUE)
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du caprolactame, 305-307.

ACIDE HYPOCHLOREUX
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 26.
- De l'oxyde de propylène, 11-13.
- De l'oxyde d'éthylène, 1-2.

ACIDE ISOPHTALIQUE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 334.

ACIDE MALEIQUE (voir ANHYDRIDE MALEIQUE)

ACIDE METHACRYLIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Des méthacrylates, 232, 236-238, 241-242.

ACIDE NITRIQUE
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide adipique, 272-274.
- De l'acide téréphtalique, 326.
- Des chlorobenzènes, 121.
- Des méthacrylates, 230.
- Du diacétoxy-1,4 butène-2, 367.
- Du dinitrotoluène, 380-382.
- Du nitrobenzène, 391-393.

ACIDE ORTHOPHTALIQUE (voir ANHYDRIDE PHTALIQUE)

ACIDE PERACETIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 47.
- De l'oxyde de propylène, 19-21.

Réactif dans la synthèse :
- De la caprolactone, 308.

ACIDE PHOSPHORIQUE
Catalyseur ou réactif dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 58.
- De l'acide acrylique, 218.
- De l'acrylonitrile, 258.
- De l'adiponitrile, 279.
- De l'éthanol, 79-81.
- De l'isopropanol, 87.
- Des oléfines, 102.
- Du butanol-1, 90.
- Du chlore, 206.
- Du cumène, 123-125.

ACIDE SUCCINIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 51-52, 54.

ACIDE SULFURIQUE
Catalyseur ou réactif dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 36.
- De l'acide acrylique, 218.
- De l'acide cyanhydrique, 234.
- De l'acrylonitrile, 250, 254-256.
- De la cyanhydrine d'acétone, 234.
- De la cyanhydrine d'acroléine, 256.
- De l'adiponitrile, 284, 286.
- De l'éthanol, 77-79.
- De l'isopropanol, 85, 118.
- De l'oxime de la cyclododécanone, 319-321.
- De l'oxime de la cyclohexanone, 298-299.
- De l'oxyde de propylène, 21.
- Des acrylates, 220, 222, 228-229.
- Des alcools supérieurs, 108.
- Des méthacrylates, 231-238, 241.
- Du butanol-1, 90.
- Du butanol-2, 99, 154.
- Du t-butanol, 99-100, 236.
- Du caprolactame, 299-301, 303-304, 306-307.
- Du chlore, 188.
- Du chlorure de vinyle, 172, 188.
- Du dinitrotoluène, 380-382.
- Du lauryllactame, 319-320, 322.
- Du nitrobenzène, 391-393.
- Du phénol, 116-117, 129.
- Du sulfate acide de nitrosyle, 302-303, 306-307.
- Du sulfate de méthacrylamide, 234.
- Du sulfate d'hydroxylamine, 296.
- Du téréphtalate de diméthyle, 327, 335.

ACIDE TEREPHTALIQUE (voir TEREPHTALATE DE DIMETHYLE)

ACIDE o-TOLUIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 332.

ACIDE p-TOLUIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du téréphtalate de diméthyle, 327-329.

ACIDE UNDECENOIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acide amino-11 undécanoïque, 312-314.

ACROLEINE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 159.
- De l'acétone, 148.
- De l'acide acrylique, 213-217.
- De l'acrylonitrile, 248-249, 254, 256.
- De l'alcool allylique, 362.

ACRYLAMIDE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Des acrylates, 228.

ACRYLATE DE BUTYLE
Production, 220-229.
Spécifications, 244.

ACRYLATE DE METHYLE
Production, 220-229, 277.
Spécifications, 244.

ACRYLATE D'ETHYLE
Production, 220-229.
Spécifications, 244.

ACRYLATES, 219-229, 244-246
Caractéristiques physiques, 219-220.
Données économiques, 243-244.
Production par :
- Addition d'alcool et d'oxyde de carbone à l'acétylène, 223-226.
  . Synthèse de B.A.S.F., 224-226.
  . Synthèse de Reppe, 223.
  . Synthèse de Rohm et Haas, 223-224.
- Estérification de l'acide acrylique, 220-222.
- Hydrolyse de l'acrylonitrile, 226-228.
- Hydrolyse de la cyanhydrine d'éthylène, 222-223.
- Passage par la β-propiolactone, 226.
- Transestérification, 229.
Spécifications, 244.
Usages et producteurs, 244-246.

ACRYLONITRILE, 247-261
Données économiques, 259-260.
Production par :
- Action de l'acide cyanhydrique sur l'éthylène, 259.
- Action de l'oxyde nitrique sur le propylène, 259.
- Addition de l'acide cyanhydrique à l'acétylène, 247, 258.
- Ammoxydation du propane, 259.
- Ammoxydation du propylène, 247-257 :
  . Catalyseurs, 248-250.
  . Conditions opératoires, 250-251.
  . Performances, 251, 253.
  . Procédés en lit fixe, 255-257.
  . Procédés en lit fluidisé, 252-254, 256.
  . Réactions, 248.
- Passage par la cyanhydrine d'éthylène, 247, 257.
- Passage par le lactonitrile, 247, 258.
Spécifications, 261.
Transformation en :
- Acide acrylique, 219.
- Acrylates, 220, 226-228.
- Adiponitrile, 265, 278, 282-287.
Usages et producteurs, 260-261.

ADIPONITRILE, 278-287
Production par :
- Action de l'ammoniac sur l'acide adipique, 279.
- Chloration du butadiène et cyanuration des dichlorobutènes, 279, 281.
- Dimérisation de l'acrylonitrile :
  . Chimique, 286-287.
  . Electrochimique, 282-285.
- Hydrocyanuration du butadiène, 280-282.
Schémas d'obtention, 265.

ALCOOL ALLYLIQUE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De la glycérine, 148.
- Du butanediol-1,4, 362.

ALCOOLS AMYLIQUES, 100.

ALCOOL t-BUTYLIQUE
(voir BUTANOL TERTIAIRE)

ALCOOLS SUPERIEURS, 100-113
Données économiques, 109-110.
Production par :
- Hydroformylation, 101-105
. Procédé Aldox, 105.
. Synthèse de l'éthyl-2 hexanol, 102-104.
. Synthèse des isodécanols, 105.
. Synthèse des isooctanols, 105.
- Oligomérisation de l'éthylène, 105-108.
. Procédé, 105, 107.
. Réactions, 106-108.
- Oxydation des paraffines, 101.
Spécifications, 111.
Usages et producteurs, 111-113.

ALDOLISATION
De l'acétaldéhyde dans la synthèse :
- Du butanol-1, 90.
- Du butyraldéhyde, 102.
Des aldéhydes supérieures, 103.
Du butyraldéhyde dans la synthèse :
- De l'éthyl-2 hexanol, 102.

ALKYL ALUMINIUM
Catalyseur dans l'oligomérisation de l'éthylène, 105-108.

ALKYLATION
Du benzène en :
- Cumène, 115, 122-125.
- Phényl-2 butane, 156.

AMINATION
De l'acide bromo-11 undécanoïque en acide amino-11 undécanoïque, 312-313, 315.
De l'hexanediol-1,6 en hexaméthylènediamine, 289.

AMMONIAC
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide amino-11 undécanoïque, 312-313, 315.
- De l'acide cyanhydrique, 230-231, 233-234.
- De l'acrylonitrile, 247-257, 259.
- De la cyanhydrine d'acétone, 234.
- De la cyclohexylamine, 391.
- De l'adiponitrile, 279.
- De l'aniline, 391, 396-398.
- De l'hexaméthylènediamine, 289.
- De l'oxime de la cyclododécanone, 319-320.
- De l'oxime de la cyclohexanone, 298-300.
- Des oxydes d'azote, 295-297, 302-303, 307.
- Du caprolactame, 299-301, 303-304, 307-308, 321.
- Du carbonate d'ammonium, 296.
- Du dichloréthane, 177, 191-195.
- Du lauryllactame, 319-320, 322.

AMMONIOLYSE
Du cyclohexanol en cyclohexylamine, 391.
Du phénol en aniline, 391, 396-398.

AMMOXYDATION
De la cyclohexanone en caprolactame, 240.
De l'isobutène en méthacrylonitrile, 241.
Du propane en acrylonitrile, 259.
Du propylène en acrylonitrile, 247-257.
Du p-xylène en nitrile téréphtalique, 333.

ANHYDRIDE ACETIQUE, 65-76
Données économiques, 75.
Production par :
- Carbonylation de l'acétate de méthyle, 74-75.
- Décomposition du diacétate d'éthylidène, 74.
- Oxydation de l'acétaldéhyde, 71-74.
. Procédé, 72-74.
. Réactions, 71-72.
- Pyrolyse de l'acétone, 68-71.
. Procédé, 68-69.
. Réactions, 69-71.
- Pyrolyse de l'acide acétique, 65-68.
. Procédé, 66-68.
. Réactions, 65-66.
Spécifications, 76.
Transformation en :
- Acétate de vinyle, 166-167.
- Acide acétique, 71.
- Peroxyde de diacétyle, 71.
Usages et producteurs, 76.

ANHYDRIDE MALEIQUE, 340-350
Données économiques, 349.
Coproduit dans la synthèse :
- De l'anhydride phtalique, 340, 348, 353, 355.
Production par oxydation :
- Des n-butènes, 346-348.
- Du benzène, 341-343.
- Du n-butane, 343-345.

Spécifications, 350.
Transformation en :
- Acide fumarique, 348-349.
- Butanediol-1,4, 360.
Usages et producteurs, 350.

ANHYDRIDE PHTALIQUE, 351-358
Données économiques, 357.
Production par oxydation, 325, 334, 348, 351-357 :
- En phase liquide, 357.
- En phase vapeur, 351-356.
. Procédés, 353-356 :
En lit fixe, 353-355.
En lit fluidisé, 353, 355-356.
. Réactions, 351-352.
. Séparation, 352-353.
Sous-production d'anhydride maléique, 340, 348.
Spécifications, 358.
Usages et producteurs, 358.

ANHYDRIDE SULFUREUX
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide sulfurique, 301, 307.
- Du disulfonate d'hydroxylamine, 296.
- Du phénol, 117.

ANILINE, 391-398
Données économiques, 404-405.
Production par :
- Ammoniolyse du phénol, 396-398.
- Réduction du nitrobenzène, 394-396.
Schéma d'obtention, 391.
Transformation par :
- Condensation en polyamines, 389-390, 398-400.
Usages et producteurs, 405-406.

B

BENZENE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acétate de phényle, 138-139.
- De l'acide benzène sulfonique, 115-117.
- De l'anhydride maléïque, 340-343, 346.
- De l'éthylbenzène, 131.
- Des chlorobenzènes par :
. Chloration, 115, 118.
. Oxychloration, 115-116.
- Du sec- butylbenzène, 131, 156.
- Du cumène, 115, 123-125.
- Du cyclohexane, 137, 266-270.
- Du cyclohexylbenzène, 115, 131.
- Du mélange cyclohexanol/one, 139.
- Du nitrobenzène, 391-393.
- Du phénol, 137, 139.
- Du phényl-2 butane, 131, 156.

BICARBONATE DE SODIUM
Réactif dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 26.
- Du chlorure de vinyle, 209.

BROMURATION
De l'acide undécénoïque en acide bromo-11 undécanoïque, 312-314.
Du butadiène en dibromo-1,4 butène, 360.

BRUT
Matière première dans la synthèse :
- Du chlorure de vinyle, 183-186.

BUTADIENE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acide adipique, 275.
- De l'adiponitrile, 265, 278-281.
- Des polybutadiènes-polyols, 379.
- Du butanediol-1,4, 359-361, 366-370.
- Du cyclododécatriène, 316-317.

n-BUTANE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 38.
- De l'acétone, 142.
- De l'acide acétique, 50-52, 55.
- De la méthyléthylcétone, 154.
- De l'anhydride maléïque, 340, 343-345.

BUTANEDIOL-1,4, 325, 359-372
Données économiques, 370-371.
Production par :
- Acétoxylation du butadiène, 359, 366-369.
- Bromuration du butadiène, 360-361.
- Chloration du butadiène, 359-360, 369-370.
- Ethynylation du formol, 359, 363-365.
- Hydrogénation de la butyrolactone, 360.
- Hydrogénolyse du diperoxyde issu du butadiène et de l'hydroperoxyde de t-butyle, 361.

- Hydrolyse des pentosanes, 362-363.
- Transformation de l'éthylène, 361.
- Transformation du propylène, 362.
Spécifications, 371.
Transformation en :
- Polyesters-polyols, 378.
Usages et producteurs, 370, 372.

BUTANOLS
Production, 90-100.

BUTANOL-1, 90-97
Données économiques, 96.
Production par :
- Condensation de l'acétaldéhyde, 90.
- Fermentation acétono-butylique, 95.
- Hydroformylation du propylène, 91-95 :
. Procédés, 91, 93-95.
. Réactions, 91-92.
Spécifications, 96.
Transformation en :
- Acrylates, 222.
Usages et producteurs, 97.

BUTANOL-2 (ou BUTANOL SECONDAIRE), 98-99
Données économiques, 98.
Production, 99.
Transformation en :
- Méthyléthylcétone, 145, 154.
Usages et producteurs, 98.

BUTANOL TERTIAIRE (ou t-BUTANOL), 98-100
Coproduit dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 14-19, 99, 143, 235.
Données économiques, 22, 98.
Production par :
- Hydratation de l'isobutène, 99-100.
Spécifications, 100.
Transformation en :
- Acrylates, 229.
- Hypochlorite de terbutyle, 13.
- Méthacroléine, 19, 230, 236-240.
Usages et producteurs, 99-100.

n-BUTENES
Matière première dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 50, 54-57.
- De la méthyléthylcétone, 151, 156.
- De l'anhydride maléique, 340, 346-348.
- Du butanol-2, 154.
- Du sec-butylbenzène, 131.

n-BUTYRALDEHYDE
Production par :
- Hydroformylation du propylène, 91-94, 102.
- Hydrogénation du crotonaldéhyde, 102.
Transformation en :
- Aldol, 102-103.

BUTYNEDIOL-1,4
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du butanediol-1,4, 359, 363-365.

C

CAPROLACTAME, 291-310
Données économiques, 308-309.
Production par :
- Formation intermédiaire :
. D'acétate de cyclohexényle à partir de cyclohexanone, 308.
. D'o-acétylcyclohexanone oxime à partir de cyclohexanone, 308.
. D'acide hexahydrobenzoïque à partir de toluène, 305-307.
. D'acide hydroxy-6 caproïque à partir de cyclohexane, 308.
. De caprolactone à partir de cyclohexanone, 307-308.
. De nitrocyclohexane à partir de cyclohexane, 307.
. De peroxy-1,1 dicyclohexylamine à partir de cyclohexanone, 308.
- Oximation de la cyclohexanone, 292-302 :
. Coproduction de sulfate d'ammonium, 301-302.
. Oximation, 297-299.
. Préparation de l'oxime, 295-297 :
Voie classique, 295-296.
Voies nouvelles, 296-297.
. Production de la cyclohexanone, 293-295.
A partir de cyclohexane, 294-295.
A partir de phénol, 293-294.

- Photonitrosation du cyclohexane, 302-304.
Schémas d'obtention, 292.
Spécifications, 310.
Usages et producteurs, 308, 310.

CAPROLACTONE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du caprolactame, 307.

CARBONATE D'AMMONIUM
Réactif dans la synthèse :
- Du sulfate d'hydroxylamine, 296.

CARBONATE DE SODIUM
Réactif dans la synthèse :
- De l'hydroperoxyde de cumyle, 127-128.
- Des acrylates, 224.
- Du chlore, 201.
- Du phénol, 129.

CARBONATE DIPOTASSIQUE
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 339.
- De la cyanhydrine d'acétone, 231.
- De l'oxyde d'éthylène, 7.

CARBONYLATION
De l'acétate de méthyle en anhydride acétique, 74-75, 167.
De l'éthylène en :
- Acide acrylique, 214, 218-219.
- Acide propionique, 242.
- Propionate de méthyle, 242.
Des dinitrotoluènes en diuréthanne, 386.
Du butadiène en adipate de méthyle, 275.
Du formol en acide glycolique, 26.
Du méthanol en acide acétique, 47, 58-62.
Du nitrobenzène en N-phénylméthyluréthanne, 401, 403.
Du propylène en :
- Acide isobutyrique, 242.
- Isobutyrate de méthyle, 242.
Du toluène en aldéhyde p-toluique, 337.

CARBOXYALKYLATION
De l'éthylène en succinate de méthyle, 361.

CARBOXY-4 BENZALDEHYDE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 332.

CETENE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acétate de cyclohexényle, 308.
- De l'acide acrylique, 213, 218.
- De l'anhydride acétique, 65-71.
- Des acrylates, 220, 226.

CHARBON
Matière première pour la production :
- D'acides benzène-carboxyliques, 339.

CHAUX
Réactif dans la synthèse :
- De l'éthanol anhydre, 81.
- De l'oxyde de propylène, 11.
- De l'oxyde d'éthylène, 1-2.
- Du phénol, 129.

CHLORATION
De l'éthylène en dichloréthane, 170, 174-178, 182-185, 196-198, 208-209.
Du benzène en chlorobenzènes, 115-118.
Du butadiène en dichlorobutènes, 265, 279, 359-360, 368-369.
Du tétrahydrofuranne en chlorobutane, 265, 278.

CHLORE, 198-206, 211
Catalyseur dans la synthèse :
- Du chlorure de vinyle, 179.
Données économiques, 211.
Importance en chimie, 198.
Production par :
- Electrolyse, 186, 199-206 :
. Cellules à cathode de mercure, 202-204.
. Cellules à diaphragme, 199-201.
. Cellules à membranes, 205-206.
- Oxydation de l'acide chlorhydrique, 186-188.
Réactif dans la synthèse :
- De la chlorhydrine de propylène, 11-13.
- De la chlorhydrine d'éthylène, 1-2.
- Des chlorobenzènes, 115, 118.
- Des dichlorobutènes, 268-269, 279, 281.
- Du dichloréthane, 170, 174-178, 182-185, 196-198, 208-209.
- Du dichlorobutane, 265, 278.
- Du phosgène, 384, 401-402.

CHLOROBENZENES
Intermédiaires dans la synthèse :
- Du phénol, 118-122.

CHLORURE DE CALCIUM
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 11.
- De l'oxyde d'éthylène, 1-2.

CHLORURE DE NITROSYLE
Réactif dans la synthèse :
- Du caprolactame par photonitrosation, 302-304.
- Du lauryllactame par photonitrosation, 320-321.

CHLORURE DE SODIUM
Matière première dans la synthèse :
- Du chlore, 198-206.
- Du chlorure de vinyle, 209.

CHLORURE DE VINYLE, 170-198, 207-213
Données économiques, 209-210.
Production par :
- Chloration de l'éthylène et craquage du dichloréthane, 174-181, 185, 195-198, 208-209.
  . Chloration, 174-178, 185, 196-198.
  . Craquage, 178-181, 185, 195-198.
- Craquage de brut (procédé Kureha), 183-187.
- Hydrochloration de l'acétylène, 171-174.
- Oxychloration de l'éthane, 207-208.
- Oxychloration de l'éthylène, 186-198 :
  . Oxydation séparée de l'acide chlorhydrique, 186-188.
  . Oxydation in situ, 187-195 :
    Conditions opératoires, 189-190.
    Procédés en lit fixe, 193-195.
    Procédés en lit fluidisé, 190-193.
Schémas de production, 170, 181-183, 195-198 :
- Balancés, 181-183.
- Intégrés, 195-198.
Spécifications, 212.
Usages et producteurs, 211-212.

CHLORURE DE VINYLIDENE
Production par :
- Déshydrochloration du trichloréthane, 198.

CLIVAGE
De l'hydroperoxyde de cumyle, 115, 122, 127-129, 142.
De l'hydroperoxyde de cyclohexylbenzène, 115-131.
De l'hydroperoxyde de phényl-2 butane, 131, 156.
De l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, 131.

COOXYDATION
De l'acétaldéhyde et du propylène, 14, 19-21.
De l'acide acétique et du propylène, 21.
De l'acide propionique et du propylène, 21.
De l'aldéhyde p-toluique et du propylène, 21.
De l'éthylbenzène et du propylène, 15, 19.
De l'isobutane et du propylène, 15, 17-19, 99, 143.
De l'isobutyraldéhyde et du propylène, 14.
Des coupes C_4 oléfiniques, 241.

COUPE C_4 OLEFINIQUE
(voir **BUTENES**)
Matière première dans la synthèse :
- De la méthacroléine, 241.
- De l'anhydride maléique, 346.
- Du t-butanol, 236.
- Du cyclododécatriène, 316-317.

CRAQUAGE
De l'acétate de butyle en acide acétique, 57.
De l'acétone en cétène, 68-71.
De l'acide acétique en cétène, 65-68.
De la diuréthanne en toluylène diisocyanate, 387.
De la méthylènediphényluréthanne en M.D.I., 403.
De la peroxy-1,1' dicyclohexylamine en acide cyano-11 undécanoïque, 322.
Des cires de paraffines en oléfines, 102.
Du charbon en acides benzène-carboxyliques, 339.
Du diacétate d'éthylèneglycol en acétate de vinyle, 167.
Du dichloréthane en chlorure de vinyle, 178-181, 185, 195-198.
Du ricinoléate de méthyle en heptanal et undécénoate de méthyle, 311-313.

Du sulfate acide d'ammonium en anhydride sulfureux, 301.
Du téréphtalate acide d'ammonium en acide téréphtalique, 333.
Du tétrachloréthane et du perchloréthane en trichloréthylène et perchloréthylène, 198.

CUMENE, 122-128, 140-141
Données économiques, 140.
Production par :
- Alkylation du benzène, 123-125.
Spécifications, 141.
Transformation en :
- Hydroperoxyde de cumyle, 127-128, 142.

CYANURATION
Des dichlorobutènes en dicyanobutènes, 279, 281.
Du dichlorobutane en adiponitrile, 278.

CYCLISATION
De l'acide amino-6 caproïque en caprolactame, 308.
De l'acide hydroxy-6 caproïque en caprolactame, 308.

CYCLODODECANE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du lauryllactame, 317-319.

CYCLODODECANOL
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du lauryllactame, 319-320.

CYCLODODECANONE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du lauryllactame, 319-320.

CYCLODODECATRIENE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du cyclododécane, 316-318.
- Du cyclododécène, 322.

CYCLOHEXANE, 265-272
Données économiques, 270-271.
Production par :
- Distillation extractive, 265-266.
- Hydrogénation du benzène, 266-270 :
  . Procédés en phase liquide, 267-270.
  . Procédés en phase vapeur, 270.
  . Réaction, 266.
Spécifications, 271.
Transformation en :
- Acide adipique, 273.
- Mélange cyclohexanol/one, 115, 137-138, 265, 273-274, 293-294, 307.
- Nitrocyclohexane, 307.
Usages et producteurs, 270, 272.

CYCLOHEXANOL
Production par :
- Hydrogénation du phénol, 272.
- Oxydation du cyclohexane, 115, 137-138, 273-274.
Transformation en :
- Acide adipique par oxydation :
  . A l'air, 274-275.
  . Nitrique, 272-274.
- Cyclohexanone, 292, 294.
- Cyclohexylamine, 391.

CYCLOHEXANONE
Production par :
- Clivage de l'hydroperoxyde de cyclohexylbenzène, 115, 131.
- Décomposition de la peroxy-1,1' dicyclohexylamine, 308.
- Oxydation du cyclohexane, 115, 137-138, 273-274, 307.
Transformation en :
- Acétate de cyclohexényle, 308.
- Acide adipique, 272-275.
- Caprolactame, 301.
- Caprolactone, 307.
- Oxime de la cyclohexanone, 292, 297-300.
- Peroxyde, 308, 322.

CYCLOHEXYLAMINE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'aniline, 396.

CYCLOTRIMERISATION
Du butadiène en cyclododécatriène, 316-317.

D

DEACETOXYLATION
Des acides acétoxybutyriques en acide acétique, butyrolactone et acide méthacrylique, 244.

DESHYDRATATION
Chimique :
- De la cyanhydrine d'éthylène en acrylonitrile, 257.
- De l'adipamide et de l'adipate d'ammonium en adiponitrile, 279.
- De l'hydroxy-2 butyraldéhyde (aldol) en crotonaldéhyde, 90, 102.
- De l'α-hydroxyisobutyrate de méthyle en méthacrylate de méthyle, 242.
- Des alcools supérieurs en aldéhydes insaturés, 102-103.
- Du butanediol-1,4 en tétrahydrofuranne, 369.
- Du t-butanol en isobutène, 19, 100.
- Du lactonitrile en acrylonitrile, 258.

Physico-chimique :
- De l'acétaldéhyde, 41-43.
- De l'acétate de vinyle, 164, 166.
- De l'acide acétique, 49-50, 53-54, 60-62.
- De l'acide benzène sulfonique, 117.
- De l'acrylonitrile, 254-257.
- De l'adiponitrile, 280.
- De l'anhydride acétique, 67-70, 73-74.
- De l'anhydride maléique, 343.
- De l'aniline, 395-398.
- De l'éthanol, 80-82.
- De l'éthylèneglycol, 24-25.
- De l'isopropanol, 85-88, 147.
- De l'oxyde d'éthylène, 5-6, 8.
- Des acrylates, 221-222, 227-228.
- Des esters boriques du cyclohexanol, 138.
- Du butadiène, 280-281.
- Du caprolactame, 307.
- Du chlorure de vinyle, 172-173.
- Du dichloréthane, 176-177, 191-192, 194-195.
- Du méthacrylate de méthyle, 233, 235, 239-240.
- Du méthanol, 329.
- Du phénol, 119-120, 132, 136.
- Du propylèneglycol, 30.

DESHYDROCYANURATION
Du méthylène glutaronitrile en dicyanobutènes, 282.

DESHYDROGENATION
De l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, 241-242.
De la cyclohexylamine en aniline, 391.
De l'éthanol en acétaldéhyde, 33, 35.
De l'isobutyrate de méthyle en méthacrylate de méthyle, 242.
De l'isopropanol en acétone, 142-147.
Des n-paraffines en oléfines, 102.
Du butanol sec- en méthyléthylcétone, 99, 154.
Du cyclohexanol en cyclohexanone, 294.
Du mélange cyclododécanol/one en cyclododécanone, 318-320.
Du mélange cyclohexanol/one en :
- Cyclohexanone, 294-295.
- Phénol, 138.

DIACETATE D'ETHYLIDENE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 166-167.
- De l'anhydride acétique, 72, 74.

DICHLORETHANE, 174-198
Production par :
- Chloration de l'éthylène, 174-178, 185 :
  . Conditions opératoires, 174-175.
  . Procédés, 175-178.
  . Réactions, 174-175.
- Oxychloration de l'éthylène, 187-198 :
  . Conditions opératoires, 189-190.
  . Procédés en lit fixe, 193-195.
  . Procédés en lit fluidisé, 190-193.
  . Réactions, 189.

Schémas de production, 170, 181-183, 195-198 :
- Balancés, 181-183.
- Intégrés, 195-198.

Transformation en :
- Chlorure de vinyle, 178-181, 185, 195-198 :
  . Conditions opératoires, 178-179.
  . Procédés, 179-181.
  . Réactions, 178.

DIETHYLENEGLYCOL
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 24-25.

DIISOCYANATES, 375-377.

DIISOPROPYLBENZENE
Transformation en :
- Cumène par transalkylation avec le benzène, 125.

DIMERISATION
De l'acrylate de méthyle en acide hexène-3 dioïque, 277.
De l'acrylonitrile en adiponitrile par voie :
- Chimique, 286-287.
- Electrochimique, 282-285.
De l'éthylène en butènes, 162.
Des oléfines légères en homologues supérieurs, 102, 105.

DIMETHYLOL-1,4 CYCLOHEXANE, 325, 372-373
Production par :
- Hydrogénation du téréphtalate de diméthyle, 373.

DINITROTOLUENE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du toluylène diisocyanate, 380-383, 386-387.

DIOLS, 375, 377-379.

DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE, 389-406
Définition, 376.
Données économiques, 404-405.
Production par :
- Carbonylation directe du nitrobenzène, 401, 403.
- Phosgénation des polyamines, 398-402 :
  . Synthèse des polyamines, 398-400.
  . Phosgénation, 401-402.
Schéma d'obtention, 389-390.
Spécifications, 405.
Usages et producteurs, 405-406.

DIPROPYLENEGLYCOL
Sous-produit dans la synthèse :
- Du propylèneglycol, 29-30.

DISMUTATION
De l'isophtalate dipotassique en téréphtalate dipotassique, 334.
Du benzoate de potassium en téréphtalate dipotassique, 335-336, 339.

DIVINYLACETYLENE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 159-161.

E

EAU OXYGENEE
Coproduit dans l'oxydation :
- De l'isopropanol en acétone, 143, 148.
- Du butanol sec- en méthyléthylcétone, 154.
Réactif dans la synthèse :
- De l'acétone, 148.
- De l'oxyde de propylène, 19, 21.
- Des polybutadiènes-polyols, 379.
- Du caprolactame, 308.
- Du laurylIactame, 322.

ELECTROCHIMIE
Dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 282-285 :
  . Procédés, 283-285.
  . Réactions, 282, 284.
- De l'oxyde de propylène, 11, 13-14.
- Du butanediol-1,4, 361.
- Du chlore, 186, 198-206, 209, 211 :
  . Cellules à cathode de mercure, 202-204.
  . Cellules à diaphragmes, 199-201.
  . Cellules à membranes, 205-206.
Données économiques, 211.

EPOXYDATION
De l'éthylène en oxyde d'éthylène, 1-10.
Du propylène en oxyde de propylène, 11-23, 99, 143.

ESSENCE
(voir NAPHTA)

ESTERIFICATION
De l'acide acrylique en acrylates, 220-222, 277.
De l'acide méthacrylique en méthacrylate de méthyle, 236-242.
De l'acide propionique en propionate de méthyle, 242.
De l'acide téréphtalique en téréphtalate de diméthyle, 327, 329.
De l'acide p-toluique en p-toluate de méthyle, 327-329.
De l'éthylène en sulfate d'éthyle, 77-79.
De l'isobutène en sulfate de t-butyle, 99-100.
Des acides adipique et ω-hydroxycaproïque en adipate et caproate, 289.

Des n-butènes en acétate de butyle sec-, 55-57.
Des n-butènes en sulfate d'isobutyle, 99.
Du propylène en sulfate d'isopropyle, 85-86.
Du sulfate d'acrylamide en acrylates, 222-223, 228.
Du sulfate de méthacrylamide en méthacrylates, 230, 232-235, 241.
Du téréphtalate acide de méthyle en téréphtalate de diméthyle, 327-329.

ETHANAL
(voir ACETALDEHYDE)

ETHANE
Matière première dans la synthèse :
- Du chlorure de vinyle, 207-208.

ETHANOL, 77-84
Déshydratation en éthanol anhydre, 81-82.
Données économiques, 83.
Production par :
- Fermentation acétono-butylique, 95.
- Hydratation directe de l'éthylène, 77, 79-81.
- Hydratation indirecte de l'éthylène, 77-79.
- Transformation du gaz de synthèse, 77.
Spécifications, 83.
Transformation en :
- Acétaldéhyde, 33-35.
- Acrylates, 220-229.
Usages et producteurs, 84.

ETHER DIETHYLIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'éthanol, 79.

ETHER DIMETHYLIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 59.
- Des méthacrylates, 232, 235, 240.

ETHER DIPHENYLIQUE
Sous-produit dans la synthèse :
- Du phénol, 118, 135-136.

ETHYLBENZENE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'hydroperoxyde d'éthylbenzène, 131.

ETHYLENE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 39-41, 161.
- De l'acétate de vinyle, 157, 161-166.
- De l'acide acrylique, 214, 218-219.
- De l'acide propionique, 242.
- De l'acrylonitrile, 259.
- De l'éthanol, 77-81.
- De l'éthylbenzène, 131.
- De l'éthylèneglycol, 26.
- De l'oxyde d'éthylène, 1-9.
- Des méthacrylates, 230, 242.
- Du butanediol-1,4, 360-361.
- Du chlorure de vinyle, 170, 174-178, 182-185, 189-198, 208.
- Du diacétate d'éthylèneglycol, 26, 167.
- Du propionaldéhyde, 242.
- Du propionate de méthyle, 242.

ETHYLENEGLYCOL, 24-28.
Données économiques, 27.
Production par :
- Carbonylation du formol, 26.
- Hydratation de l'oxyde d'éthylène, 24-25.
- Oxydation de l'éthylène, 24, 26.
- Passage par la chlorhydrine, 26.
- Transformation du gaz de synthèse, 24, 27.
Spécifications, 28.
Transformation en :
- P.E.G., 378.
- Polyesters-polyols, 378.
- Polytéréphtalate, 325.
Usages et producteurs, 28.

ETHYL-2 HEXANOL, 102-104
Production, 102-104.
Transformation en :
- Acrylate, 229.

ETHYL-2 HEXENAL
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'éthyl-2 hexanol, 102.

ETHYNYLATION
Du formol en butynediol-1,4, 359, 363-365.

F

FERMENTATION
Acétonobutylique, 95, 143.
Ethylique, 77.

FORMIATE DE SODIUM
Réactif dans la synthèse :
- Du butène-2 diol-1,4, 370.

FORMOL
Réactif dans la synthèse :
- De l'acide acrylique, 213, 218.
- De la méthylènediphénényluréthanne, 403.
- Des acrylates, 220, 226.
- Des méthacrylates, 242.
- Des polyamines, 389-390.
- Des polybutadiènes-polyols, 379.
- Du butyne-2 diol-1,4, 359, 363-365.

FURANNE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 265, 275.
- Du butanediol-1,4, 362-363.

FURFURAL
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du butanediol-1,4, 362-363.
Matière première dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 265, 278.

FUSION ALCALINE
Du benzène sulfonate de sodium en phénate de sodium, 117.

G

GAZ DE SYNTHESE
Réactif dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 45.
- De l'acétate de méthyle, 167.
- De l'acétate de vinyle, 167.
- De l'acide acétique, 62.
- De l'aldéhydealcool en C_4, 362.
- De l'éther de t-butyle et de butanediol-1,4, 362.
- De l'éthylèneglycol, 26-27.
- Des aldéhydes amyliques, 100.
- Des n- et isobutyraldéhydes, 91-94.

GLYCERINE
Production à partir :
- D'alcool allylique et d'eau oxygénée, 43, 148, 154.
- De gaz de synthèse, 27.
- D'huile de ricin, 311-313.
Transformation en :
- Polyols, 378, 407-408.

GLYCOLS
(voir ETHYLENEGLYCOL et PROPYLENEGLYCOL)

GOUDRONS
Matière première pour la production :
- De phénol, 116, 139.

H

H.D.I.
(HEXAMETHYLENE DIISOCYANATE)
Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 377.

HEPTANAL (ŒNANTHOL)
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'undécénoate de méthyle, 311-313.

HEPTANOL
Production par :
- Hydrogénation de l'heptanal, 312, 314.

HEXAMETHYLENEDIAMINE, 287-291
Données économiques, 289-290.
Production par :
- Hydrogénation :
  . De l'adiponitrile, 265, 287-289.
  . Des dicyanobutènes, 286.
- Passage par l'hexanediol-1,6, 289.
Schémas d'obtention, 265.
Spécifications, 290.
Usages et producteurs, 289, 291.

HEXANEDIOL-1,6
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'hexaméthylènediamine, 287, 289.

H.M.D.I. (DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE HYDROGENE)
Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 376.

HUILE DE RICIN
Matière première dans la synthèse :
- De l'acide amino-11 undécanoïque (Rilsan), 310-313.

H.X.D.I. (XYLYLENE DIISOCYANATE HYDROGENE)
Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 377.

HYDRATATION
De l'acétylène en acétaldéhyde, 33, 36-38.
De l'éthylène en éthanol, 77, 79-81.
De l'isobutène en t-butanol, 99, 236.
De l'oxyde de propylène en propylèneglycol, 29.
De l'oxyde d'éthylène en éthylèneglycol, 24-25.
Des n-butènes en butanol sec-, 99, 154.
Du propylène en isopropanol, 87-88, 148.

HYDROALKYLATION
Du benzène en phénylcyclohexane, 115, 131.

HYDROCHLORATION
De l'acétylène en chlorure de vinyle, 170, 171-174, 182-185.

HYDROCYANURATION
Du butadiène en adiponitrile, 280-282.
Du méthylène glutaronitrile en dicyanobutènes, 286.

HYDROFORMYLATION
De l'acétate d'allyle en acétoxybutyraldéhydes, 242.
De l'acroléine acétalisée en acétal, 362.
De l'alcool allylique en aldéhyde-alcool, 362.
De l'alkyl t-butyléther en éther de t-butyle et de butanediol, 362.
De l'éthylène en propionaldéhyde, 242.
Des n-butènes et de l'isobutène en aldéhydes amyliques, 100.
Des heptènes et octènes en aldéhydes supérieurs correspondants, 105.
Des oléfines supérieures en aldéhydes, 101-105, 111-112.
Du cyclododécène en aldéhyde, 322.
Du propylène en n- et isobutyraldéhydes, 90-95, 102, 242.

HYDROGENATION
De la carboxy-4 benzaldéhyde en alcool p-toluique, 331-332.
De l'acétaldéhyde en éthanol, 81.
De l'acide adipique en acide hydroxy-6 caproïque, 308.
De l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque, 305-306.
De l'acide cyano-11 undécanoïque en acide amino-12 dodécanoïque, 322
De l'acide hexène-3 dioïque en adipate de méthyle, 277.
De l'acide nitro-6 caproïque en acide amino-6 caproïque, 308.
De l'acroléine en alcool allylique, 362.
De l'acrylonitrile en adiponitrile, 282-285.
De l'acrylonitrile en propionitrile, 282, 285.
De l'adiponitrile en hexaméthylènediamine, 286.
De l'aldéhyde-alcool en C_4 en butanediol-1,4, 362.
De l'anhydride maléique en butanediol-1,4, 360.
De l'éthyl-2 hexénal en éthyl-2 hexanol, 102.
De l'heptanal en heptanol, 312, 314.
De l'isobutène en isobutane, 19.
De l'α-méthylstyrène en cumène, 130.
Des aldéhydes amyliques en alcools amyliques, 100.
Des aldéhydes supérieurs en alcools correspondants, 101-105.
Des n- et isobutyraldéhydes en n- et isobutanols, 91-95, 102.
Des dicyanobutènes en adiponitrile, 281, 286-287.
Des dicyanobutènes en hexaméthylènediamine, 286.
Des dinitrotoluènes en toluylènediamines, 380, 382-384.
Des ions nitrates en ions hydroxylamines, 297.

Du benzène en cyclohexane, 137-138, 266-270.
Du butène-2 diol-1,4 en butanediol-1,4, 360, 368, 370.
Du butynediol-1,4 en butanediol-1,4, 359, 364-365.
Du crotonaldéhyde en butanol-1, 90.
Du cyclododécatriène en cyclododécane, 317-318.
Du cyclododécatriène en cyclododécène, 322.
Du diacétoxy-1,4 butène-2 en diacétoxy-1,4 butane, 359, 366-367.
Du furanne en tétrahydrofuranne, 265, 278.
Du glycolate de méthyle en éthylèneglycol, 26.
Du nitrobenzène en aniline, 391, 394-396.
Du nitrocyclohexane en oxime de la cyclohexanone, 307.
Du phénol en cyclohexanol, 272, 294.
Du phénol en cyclohexanone, 293-294.
Du sel d'ammonium de l'α-, ω-aldéhyde acide insaturé en C_{12} en acide aminododécanoïque, 321.
Du succinate de méthyle en butanediol-1,4, 361.
Du téréphtalate de diméthyle en hexahydrotéréphtalate de diméthyle, 373.

HYDROGENE

Réactif dans la synthèse :
- De l'acide hexahydrobenzoïque, 305-306.
- De l'acide téréphtalique pur, 331-332.
- De la cyclohexanone, 293-294.
- De l'adipate de méthyle, 277.
- De l'adiponitrile, 280-281.
- De l'aniline, 391, 394-396.
- De la toluylènediamine, 382-383.
- De l'éthylèneglycol, 26-27.
- De l'éthyl-2 hexanol, 102.
- De l'hexahydrotéréphtalate de diméthyle, 373.
- De l'hexaméthylènediamine, 287-288.
- De l'hydroxylamine, 297.
- Des alcools supérieurs, 102-104.
- Du butanediol-1,4, 359-362, 364-365, 368, 370.
- Du butanol-1, 90-94.
- Du caprolactame, 303-304.
- Du cyclododécane, 317-318.
- Du cyclohexane, 266-270.
- Du diacétoxy-1,4 butane, 359, 366-367.
- Du diméthylolcyclohexane, 373.
- Du sulfate d'hydroxylamine, 296.
- Du tétrahydrofuranne, 278.

HYDROGENOLYSE

De l'hexahydrotéréphtalate de diméthyle en diméthylol-1,4 cyclohexane, 373.
Des esters des acides adipique et ω-hydroxycaproïque en hexanediol-1,6, 289.
Des esters méthyliques d'acides gras en alcools supérieurs, 101.
Du diperoxyde issu du butadiène et de l'hydroperoxyde de t-butyle en butanediol-1,4, 361.
Du polyperoxyde de butadiène en butanediol-1,4, 360-361.

HYDROLYSE

De l'acétate d'allyle en alcool allylique, 362.
De l'acétate de phényle en phénol, 116, 139.
De l'acétate de vinyle en acétaldéhyde, 162.
De la chlorhydrine d'éthylène en éthylèneglycol, 26.
De l'acrylonitrile en sulfate d'acrylamide, 214, 228.
De la cyanhydrine d'acétone en sulfate de méthacrylamide, 230-232.
De la cyanhydrine d'éthylène en :
- Acide acrylique, 213, 218.
- Sulfate d'acrylamide, 220, 222-223.

De l'adipate de méthyle en acide adipique, 277.
De l'anhydride acétique en acide acétique, 71.
De la nitro-6 cyclohexanone en acide nitro-6 caproïque, 308.
De l'éther méthylvinylique en méthanol et acétaldéhyde, 38.
De l'undécénoate de méthyle en acide undécénoïque, 312-314.
Des aluminates d'oléfines linéaires supérieures en alcools, 105-107.
Des chlorobenzènes en phénol, 115-116, 118-122.
Des esters boriques :
- Du cyclododécanol, 318-319.
- Du cyclohexanol, 138, 274.

Des sulfates :
- D'acrylamide en acide acrylique, 229.

- De t-butyle en t-butanol, 99-100.
- De méthacrylamide en acide méthacrylique, 230, 232-235.
- D'éthyle en éthanol, 77-79.
- D'isobutyle en butanol-2, 99.
- D'isopropyle en isopropanol, 85-86.

Du benzoate de phényle en phénol, 135-136.
Du diacétate de propylèneglycol en propylèneglycol, 29-30.
Du diacétate d'éthylèneglycol en éthylèneglycol, 26.
Du diacétoxy-1,4 butane en butanediol-1,4 et acide acétique, 359, 366-367, 369.
Du dibromo-1,4 butène-2 en butène-2 diol-1,4, 360.
Du dichloro-1,4 butène-2 en butène-2 diol-1,4, 360, 368, 370.
Du disulfonate d'hydroxylamine en sulfate d'hydroxylamine, 296.
Du méthacrylonitrile en sulfate de méthacrylamide, 241.
Du nitrile téréphtalique en téréphtalate acide d'ammonium, 333.
Du résidu de la phosgénation de la toluylènediamine en toluylènediamine, 384.

HYDROPEROXYDE DE t-BUTYLE

Intermédiaire dans la synthèse :
- Du t-butanol, 14-19, 99, 143, 235.

Réactif dans la synthèse :
- Du butanediol-1,4, 361.

HYDROPEROXYDE DE CUMYLE

Intermédiaire dans la synthèse :
- Du phénol et de l'acétone, 115, 122, 127-131, 143.

HYDROQUINONE

Inhibiteur dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 161.
- De l'acide acrylique, 217.
- Des acrylates, 221-222, 226-228.
- Des méthacrylates, 237, 239.

HYDROXYLAMINE

Intermédiaire dans la synthèse :
- Du caprolactame, 295-297, 301.

HYPOCHLORITE DE SODIUM

Réactif dans la synthèse :
- Du chlore, 204.

I

IODE (IODURE DE METHYLE)

Catalyseur ou réactif dans la synthèse :
- De l'acétate de vinyle, 167.
- De l'acide acétique, 58-62.
- De l'acide isobutyrique, 242.
- De l'anhydride acétique, 74-75.
- De l'éthylèneglycol, 26.
- Des diacides aromatiques, 339.
- Du butanediol-1,4, 361.
- Du chlorure de vinyle, 179, 208.

ISOBUTANE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acétone, 142-143.
- Des méthacrylates, 230.
- Du t-butanol, 16-18, 99, 143, 235.

ISOBUTANOL, 91-97

Production par :
- Hydroformylation du propylène, 91-95 :
  . Procédés, 91, 93-95.
  . Réactions, 91-92.

Sous-produit dans la synthèse :
- De l'éthyl-2 hexanol, 104.

Spécifications, 96.
Usages et producteurs, 97.

ISOBUTENE

Coproduit dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 19, 100.

Matière première dans la synthèse :
- Des méthacrylates, 229, 230, 240-241.
- Du butanediol-1,4, 362.
- Du t-butanol, 99, 236.

ISOBUTYRALDEHYDE

Production par :
- Hydroformylation du propylène, 91-94, 102, 242.

Transformation en :
- Acide isobutyrique, 14, 242.

ISODODECANOL

Production par synthèse oxo, 105.

ISOMERISATION

De l'acide maléique en acide fumarique, 348-349.

De l'oxyde de propylène en alcool allylique, 362.
Des sels de potassium des acides phtaliques, 333-334, 339.
Du méthylcyclopentane en cyclohexane, 266.

ISONONANOL
Production par synthèse oxo, 105.

ISOOCTANOL
Production par synthèse oxo, 105.

ISOPROPANOL, 85-89.
Coproduit dans :
- La fermentation acétono-butylique, 95.
Données économiques, 88.
Production par :
- Estérification du propylène et hydrolyse, 85-86.
- Hydratation catalytique du propylène, 85, 87-88.
Spécifications, 89.
Transformation en acétone par :
- Action sur l'acroléine, 148.
- Déshydrogénation, 143-147.
- Oxydation, 143, 148.
Usages et producteurs, 89.

ISOPROPYLBENZENE
(voir CUMENE)

ISOTRIDECANOL
Production par synthèse oxo, 105.

L

LAURYLLACTAME, 316-323
Données économiques, 323.
Production par :
- Oximation de la dodécanone, 318-320.
- Ozonisation du cyclododécatriène, 321.
- Passage par l'acide cyclododécane carboxylique, 321-322.
- Photonitrosation du cyclododécane, 320-321.
- Pyrolyse de la peroxy-1,1' dicyclohexylamine, 322.
Synthèse des intermédiaires :
- Cyclododécane, 317-318.
- Cyclododécatriène, 316-317.

M

M.D.I.
(voir DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE)

M.D.I. POLYMERE
(voir DIPHENYLMETHANE-4,4 DIISOCYANATE)
Définition, 376.

MEMBRANES
Dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 280-281, 284-285.
- Du chlore, 205-206.

METATHESE
De l'acide benzoïque et du téréphtalate dipotassique en benzoate et acide, 336.

METHACROLEINE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Des méthacrylates, 236-241.

METHACRYLATES, 229-246
Données économiques, 243-244.
Production à partir :
- D'acétone et d'acide cyanhydrique, 131, 230-235 :
  . Conditions opératoires, 230-232.
  . Procédés, 233-235.
  . Réactions, 230-232.
- D'alcool t-butylique, 100, 235-240.
  . Conditions opératoires, 236-237.
  . Procédés, 237-240.
  . Réactions, 236.
- De coupes C_4 oléfiniques, 241.
- De propylène, 241-242.
- D'éthylène, 242, 244.
- D'isobutène, 242, 244.
Spécifications, 244.
Usages et producteurs, 244, 246.

METHANATION
Elimination du CO, 267.

METHANE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acide cyanhydrique, 230-231.
- De l'acrylonitrile, 253.

METHANOL
Coproduit dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 38.
Transformation en :
- Acide acétique, 58, 62.
- Acrylates, 220-229, 277.
- Adipate de méthyle, 275.
- Diuréthanne, 386-387.
- Glycolate de méthyle, 26.
- Isobutyrate de méthyle, 242.
- Méthacrylate de méthyle, 232.
- N-phényl méthyluréthanne, 403.
- Propionate de méthyle, 242.
- Ricinoléate de méthyle, 311-313.
- Succinate de méthyle, 361.
- Téréphtalate acide de méthyle, 327-329.
- Téréphtalate de diméthyle, 327.
- p-toluate de méthyle, 327-329.

METHYLAL
Réactif dans la synthèse :
- Des méthacrylates, 242.

METHYLCHLOROFORME
Production par :
- Hydrochloration du chlorure de vinylidène, 198.

METHYLETHYLCETONE
Données économiques, 155.
Production par :
- Clivage de l'hydroperoxyde de phényl-2 butane, 131, 156.
- Déshydrogénation du butanol sec-, 154.
- Oxydation :
. Des n-butènes, 151, 156.
. Du n-butane, 51-52, 154.
. Du butanol sec-, 148, 154.
Promoteur dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 333.
Spécifications, 155.
Usages et producteurs, 156.

α-METHYLSTYRENE
Sous-produit dans la synthèse :
- Du phénol, 126, 128, 130.

METILOIL
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'undécénoate de méthyle, 309-311.

N

NAPHTA
Matière première dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 38.
- De l'acétone, 142.
- De l'acide acétique, 50-54.
- Du chlorure de vinyle, 183.

NAPHTALENE
Matière première dans la synthèse :
- De l'anhydride phtalique, 351, 353, 355-356.

N.D.I.
(NAPHTALENE DIISOCYANATE)
Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 377.

NITRATION
De l'acétate de cyclohexényle en nitro-2 cyclohexanone, 308.
Du benzène en nitrobenzène, 391-393.
Du cyclohexane en nitrocyclohexane, 307.
Du toluène en dinitrotoluène, 380-382.

NITROBENZENE, 391-393
Données économiques, 404-405.
Production par :
- Nitration du benzène, 391-393.
Transformation en :
- Aniline, 394-396.
- M.D.I., 401-403.

NYLONS, 263-264.

O

OENANTHOL
(voir HEPTANAL)

OLIGOMERISATION
De l'éthylène en α-oléfines supérieures, 101-102, 105-108.

Du propionaldéhyde en acide propionique, 242.
Du propylène en :
- Acétone, 143, 149-152.
- Acroléine et acide acrylique, 148, 213-217, 277.
- Oxyde de propylène, 11-19.
Du p-toluate de méthyle en téréphtalate acide de méthyle, 327-329.
Du toluène en acide benzoïque, 116, 131-134, 305-306, 335-336.
Du p-xylène en :
- Acide téréphtalique, 326-333.
- Acide p-toluique, 327-329.

OXYDE DE CARBONE

Réactif dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 58-62.
- De l'acide acrylique, 218-219.
- De l'acide glycolique, 26.
- De l'adipate de méthyle, 275.
- De la diuréthanne, 386-387.
- De l'aldéhyde p-toluique, 337.
- De l'anhydride acétique, 167.
- De la N-phénylméthyluréthanne, 403.
- Des acrylates, 220, 223-226.
- Du phosgène, 384, 401-402.

OXYDE DE PROPYLENE, 11-23

Données économiques, 22.
Production par :
- Acétoxylation du propylène, 21.
- Electrochimie, 13-14.
- Oxydation directe du propylène, 14.
- Oxydation du propylène à l'aide de composés peroxydiques, 14-21.
  . Hydroperoxydes d'hydrocarbures, 15-19.
  . Peracides ou eau oxygénée, 19-21.
  . Réactions, 14-15.
- Oxydation indirecte du propylène (procédé à la chlorhydrine), 11-13.
- Transformation enzymatique du D-glucose, 21.
Spécifications, 23.
Transformation en :
- Alcool allylique, 362.
- P.P.G., 378, 407-408.
- Polypropylèneglycol, 29-30.
Usages et producteurs, 23.

OXYDE D'ETHYLENE, 1-10

Données économiques, 9.
Production par :
- Oxydation directe de l'éthylène, 2-9 :
  . Catalyseurs, 3.
  . Conditions opératoires, 3-4.
  . Procédés à l'air, 7.
  . Procédés à l'oxygène, 5-6.
  . Réactions, 2-3.
  . Schéma général, 5.
- Oxydation indirecte de l'éthylène (procédé à la chlorhydrine), 1-2.
Spécifications, 10.
Transformation en :
- Acrylates, 229.
- Cyanhydrine d'éthylène, 213, 218, 222-223, 247, 257.
- Ethylèneglycol, 24-25.
- P.E.G., 378, 407.
- Polybutadiènes-polyols, 379.
Usages et producteurs, 10.

OXYDES D'AZOTE

Réactifs dans la synthèse :
- De l'acide adipique, 273.
- De l'acrylonitrile, 259.
- De l'hydroxylamine, 297.
- Des méthacrylates, 230.
- Du chlore, 187.
- Du nitrite d'ammonium, 296.
- Du sulfate acide de nitrosyle, 302-304, 306-307.
- Du sulfate d'hydroxylamine, 295-296.

OXYGENE

Réactif dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 33, 40.
- De l'acétate de phényle, 138-139.
- De l'acétate de vinyle, 162-163.
- De l'acétone, 148-149, 151.
- De l'acide acétique, 47-52, 54, 57.
- De l'acide acrylique, 214, 219, 277.
- De l'acide benzoïque, 131, 133, 135, 305-306, 335-336.
- De l'acide cyanhydrique, 230.
- De l'acide peracétique, 71.
- De l'acide téréphtalique, 329-330, 332-337.
- De l'acide p-toluique, 327.
- De l'acroléine, 213-217.

- De l'acrylonitrile, 248, 250-251, 253, 259.
- De l'anhydride acétique, 71-72.
- De l'anhydride maléique, 341, 345-346.
- De l'anhydride phtalique, 351-352.
- De l'éthylèneglycol, 26.
- De l'hydroperoxyde de cumyle, 127.
- De l'iodhydrine de l'éthylène, 361.
- De l'oxyde de propylène, 14-17, 19.
- De l'oxyde d'éthylène, 2-9.
- Des acides benzène-carboxyliques, 339.
- Des alcools supérieurs par oligomérisation de l'éthylène, 107.
- Des méthacrylates, 236.
- Des oxydes d'azote, 296.
- Du caprolactame, 240.
- Du chlorure de vinyle, 207.
- Du diacétate de butène-2 diol-1,4, 359.
- Du diacétate d'éthylèneglycol, 167.
- Du dichloréthane, 186-187, 189-191, 193-198.
- Du phénol, 119, 121-122.
- Du polyperoxyde de butadiène, 360-361.
- Du propylèneglycol, 29.
- Du téréphtalate de diméthyle, 327.

OZONE

Réactif dans la synthèse :
- Du lauryllactame, 321.

P

PARAFFINES

Matières premières dans la synthèse :
- De l'acrylonitrile, 259.

PARALDEHYDE

Coréactif dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique, 333.

P.E.G.
(POLYETHYLENE GLYCOL)

Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 378.

PENTANOLS
(voir ALCOOLS AMYLIQUES)

PENTOSANES

Matières premières dans la synthèse :
- Du butanediol-1,4, 362-363.

PERACIDES

Intermédiaires dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 11, 15, 19-21.

PERCHLORETHYLENE

Production par :
- Pyrolyse, 198.

PEROXYDES

Intermédiaires dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 11, 15-19.
- Du phénol, 122, 127-129.

PHENOL, 115-142

Données économiques, 140.
Importance relative des voies d'obtention, 115-116.
Production par :
- Acétoxylation du benzène, 116, 138-139.
- Chloration du benzène, 115, 118.
- Oxychloration du benzène, 115-116, 119-122 :
  . Procédé en phase liquide, 116, 121-122.
  . Procédé en phase vapeur, 115, 119-121.
- Oxydation de l'éthylbenzène, 131.
- Oxydation du benzène, 139.
- Oxydation du cumène, 115, 122-131 :
  . Alkylation du benzène en cumène, 115, 123-125.
  . Clivages des hydroperoxydes d'alkyles, 129, 131, 156.
  . Oxydation du cumène, 127-128.
  . Purification du phénol, 129-131.
  . Réactions, 122-123.
- Oxydation du cyclohexane, 115, 137-138.
- Oxydation du phényl-2 butane, 131.
- Oxydation du phénylcyclohexane, 115, 131.
- Oxydation du toluène, 116, 131-137.
  . Conversion de l'acide benzoïque en phénol, 134-137.
  . Oxydation du toluène en acide benzoïque, 131-134, 305.
- Sulfonation du toluène, 115-117.
- Traitement des goudrons de houille, 116, 139.

Spécifications, 141.
Transformation en :
- Aniline, 391, 396-398.
- Cyclohexanol, 272, 292, 294.
- Cyclohexanone, 292-294.
Usages et producteurs, 142.

PHENOTHIAZINE
Inhibiteur dans la synthèse :
- Des acrylates, 229.
- Du sulfate de méthacrylamide, 232.

PHOSGENATION
De la toluylènediamine en toluylène diisocyanate, 380, 384-386.
Des polyamines en M.D.I. et M.D.I. polymères, 390, 400-402.

PHOSGENE
Réactif dans la synthèse :
- Du M.D.I. et du M.D.I. polymère, 401-402.
- Du toluylène diisocyanate, 384-386.

PHOTONITROSATION
Du cyclododécane en chlorhydrate de l'oxime de la cyclododécanone, 320-321.
Du cyclohexane en chlorhydrate de l'oxime de la cyclohexanone, 302-304.

POLYAMIDES
(voir NYLONS)
Monomères pour polyamides, 263-323.

POLYBUTADIENES-POLYOLS
Monomères dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 379.

POLYESTERS
Monomères pour polyesters, 325-373.

POLYESTERS-POLYOLS
Monomères dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 378.

POLYETHERS-POLYOLS, 407-410
Définition, 378, 407.
Données économiques, 409-410.
Production, 407-408.
Usages et producteurs, 409-410.

POLYOLS
Monomères dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 375, 377-379, 407-410 :
. Autres polyols, 379.
. Polyéthers-polyols, 378, 407-410.
. Polyesters-polyols, 378.

POLYPEROXYDATION
Du butadiène, 360-361.

POLYTEREPHTALATE DE BUTENEGLYCOL, 325.

POLYTEREPHTALATE D'ETHYLENEGLYCOL, 325.

POLYURETHANNES
Monomères pour polyuréthannes, 375-410.

POTASSE
Catalyseur et réactif dans la synthèse :
- De l'acide méthacrylique, 242.
- De la cyanhydrine d'acétone, 231.
- De la méthacroléine, 242.
- Des aldéhydes supérieurs, 103.
- Du benzoate de potassium, 335.
- Du méthacrylate de méthyle, 242.

P.P.G.
(POLYPROPYLENEGLYCOL)
Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 378, 407.

PROPANE
Matière première dans la synthèse :
- De l'acétone, 142.
- De l'acide acétique, 50.
- De l'acide cyanhydrique, 231.
- De l'acrylonitrile, 259.
- Du chlorure de vinyle, 207-208.

PROPANEDIOL-1,2
Coproduit dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 27.

PROPIONALDEHYDE
Intermédiaire dans la synthèse.
- Des méthacrylates, 242.

PROPYLENE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acétone, 142-143, 148-152, 161.
- De l'acide acrylique, 213-217, 277.
- De l'acrylonitrile, 247-257, 259.
- De l'éthyl-2 hexanol, 102, 104.
- De l'isopropanol, 85-88.
- De l'oxyde de propylène, 11-21.
- Des méthacrylates, 230, 241-242.
- Des oléfines supérieures, 105.
- Du butanediol-1,4, 360, 362.
- Du butanol-1, 91-95.
- Du cumène, 115, 123-125.
- Du propylèneglycol, 29.

PROPYLENEGLYCOL, 29-32

Données économiques, 31.
Production par :
- Acétoxylation du propylène, 29, 31.
- Hydratation de l'oxyde de propylène, 29-30.

Sous-produit dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 18.

Spécifications, 32.
Transformation en :
- P.P.G., 378, 407.

Usages et producteurs, 32.

P.T.M.G.
(POLYTETRAMETHYLENEGLYCOL)

Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 378.

PYROLYSE
(voir CRAQUAGE)

R

REDUCTION
(voir HYDROGENATION)

RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Catalyseur ou agent de séparation dans la synthèse :
- De l'acide acétique, 57, 60.
- De l'isopropanol, 86-87.
- Des acrylates, 220, 229.
- Des méthacrylates, 237.
- Du butanediol-1,4, 369.
- Du t-butanol, 99, 236.
- Du caprolactame, 301, 303-304.
- Du chlore, 201, 203, 206.
- Du phénol, 129.
- Du propylèneglycol, 31.

S

SOUDE

Catalyseur et réactif dans la synthèse :
- De l'acétaldéhyde, 38.
- De l'acétate de vinyle, 159.
- De l'acétone, 152.
- De l'acide undécénoïque, 313-314.
- De l'acrylonitrile, 249, 255, 258.
- De la cyanhydrine d'acétone, 231.
- De la cyanhydrine d'acroléine, 256.
- De l'éthyl-2 hexanol, 103.
- De l'hexaméthylènediamine, 287-288.
- De l'hydroperoxyde de cumyle, 127.
- De l'oxyde de propylène, 11-13.
- Des acrylates, 220-222.
- Des diaminodiphénylméthanes, 399-400.
- Des dinitrotoluènes, 381-382.
- Des polyéthers-polyols, 408, 410.
- Du butanol-1, 90.
- Du butène-2 diol-1,4, 370.
- Du caprolactame, 303-304.
- Du chlore, 201.
- Du chlorure de vinyle, 172-173, 178, 180-181.
- Du cyclohexane, 267.
- Du mélange cyclododécanol/one, 318-319.
- Du mélange cyclohexanol/one, 274.
- Du nitrobenzène, 392-393.
- Du phénol, 116-119, 129.

Coproduit dans la synthèse :
- Du chlore par électrolyse, 198-206.

SOUFRE

Inhibiteur dans la synthèse :
- Du sulfate de méthacrylamide, 232.

Impureté dans la synthèse :
- Du cyclohexane, 266-267, 269.

STYRENE
Coproduit dans la synthèse :
- De l'oxyde de propylène, 19.

SUCRES
Matières premières dans la synthèse :
- De l'acétone, 95.
- De l'éthanol, 77, 95.
- Des polyéthers-polyols, 407.
- Du butanol-1, 95.

SULFATE ACIDE DE NITROSYLE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du caprolactame, 306-307.
- Du chlorure de nitrosyle, 302-304.
- Du lauryllactame, 320-321, 322.

SULFATE D'AMMONIUM
Réactif dans la synthèse :
- De l'acrylonitrile, 254, 256.
Sous-produit dans la synthèse :
- De l'acide acrylique, 218.
- De l'acide méthacrylique, 232-235.
- De l'oxime de la cyclododécanone, 319-320.
- De l'oxime de la cyclohexanone, 298-299.
- Des acrylates, 222, 228.
- Des méthacrylates, 232-235, 241.
- Du caprolactame, 297, 299-304, 306-307.
- Du lauryllactame, 319-320.
- Du sulfate d'hydroxylamine, 296.

SULFATE DE SODIUM
Réactif dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 280, 282.

SULFATE D'HYDROXYLAMINE
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du caprolactame, 295-296, 298-299.
- Du lauryllactame, 319-320.

SULFITE DE SODIUM
Réactif dans la synthèse :
- Du phénol, 117.

SULFONATE D'AMMONIUM
Réactif dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 285.

SULFONATION
Du benzène en acide benzène sulfonique, 115, 116-117.

SYNTHESE OXO
(Voir **HYDROFORMYLATION**).

T

T.D.I.
(voir **TOLUYLENE DIISOCYANATE**)

TEREPHTALATE DE BIS HYDROXYETHYLE (BISHET)
Intermédiaire dans la synthèse :
- Du polytéréphtalate d'éthylèneglycol, 326.

TEREPHTALATE DE DIMETHYLE, 325-340.
Données économiques, 338-339.
Production par :
- Ammoxydation du p-xylène, 333.
- Carbonylation du toluène, 337.
- Craquage oxydant du charbon, 339.
- Dismutation de l'acide benzoïque, 335-337.
- Isomérisation des sels de potassium des acides phtaliques, 333-334.
- Oxydation et estérification du p-xylène, 327-329.
- Oxydation nitrique du p-xylène, 326-327.
- Oxydation du p-xylène en acide téréphtalique qualité fibres, 329,-333.
Propriétés physiques, 325-327.
Spécifications, 338.
Transformation en :
- Diméthylol-1,4 cyclohexane, 373.
- Polyesters-polyols, 378.
Usages et producteurs, 339-340.

TETRACHLORETHANE
Transformation par :
- Pyrolyse, 198.

TETRAHYDROFURANNE
Intermédiaire dans la synthèse :
- De l'adiponitrile, 265, 275.
- Du butanediol-1,4, 362-363.

Production par :
- Déshydratation du butanediol-1,4, 369.
Transformation en :
- P.T.M.G., 378, 407.

TOLUENE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acide benzoïque, 131-134, 305-306.
- De l'acide perparatoluique, 21.
- De l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyle, 326, 335-337.
- Des dinitrotoluènes, 380-382.
- Du caprolactame, 305, 307, 321.
- Du phénol, 116, 131-137.

TOLUYLENE DIAMINE

Intermédiaire dans la synthèse :
- Du toluylène diisocyanate, 380, 382-385.

TOLUYLENE DIISOCYANATE, 380-389.

Définition, 376.
Données économiques, 387-388.
Production par :
- Carbonylation directe du toluène, 386-387.
- Nitration du toluène, 380-386 :
  . Nitration en dinitrotoluènes, 380-382.
  . Phosgénation de la toluylène diamine, 380, 384-386.
  . Réduction des dinitrotoluènes en toluylène diamine, 380, 382-384.
Spécifications, 387, 389.
Usages et producteurs, 387, 389.

TRANSALKYLATION

Des isopropylbenzènes en cumène, 125.

TRANSESTERIFICATION

De l'huile de ricin en ricinoléate de méthyle, 311-313.
Des acrylates, 229.

TRANSPOSITION DE BECKMANN

De l'oxime de la cyclododécanone en lauryllactame, 319-320.
De l'oxime de la cyclohexanone en caprolactame, 298-302.

TRIETHYLENEGLYCOL

Sous-produit dans la synthèse :
- De l'éthylèneglycol, 24-25.

TRIPROPYLENEGLYCOL

Sous-produit dans la synthèse :
- Du propylèneglycol, 29.

X

X.D.I.
(XYLYLENE DIISOCYANATE)

Monomère dans la synthèse :
- Des polyuréthannes, 377.

o-XYLENE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyle, 326, 333-334.
- De l'anhydride phtalique, 334, 351-357.

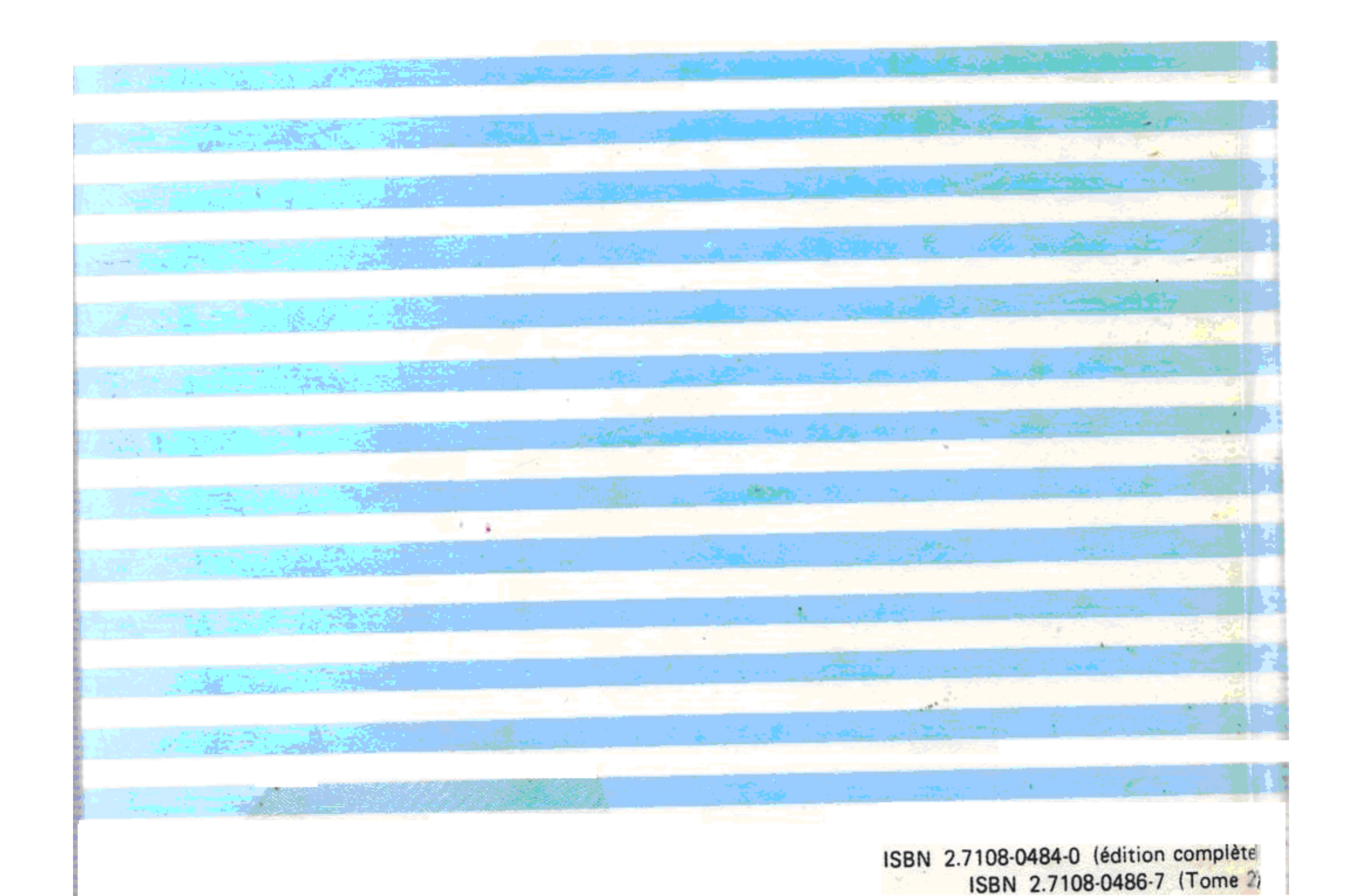
p-XYLENE

Matière première dans la synthèse :
- De l'acide téréphtalique et du téréphtalate de diméthyle, 326, 333.

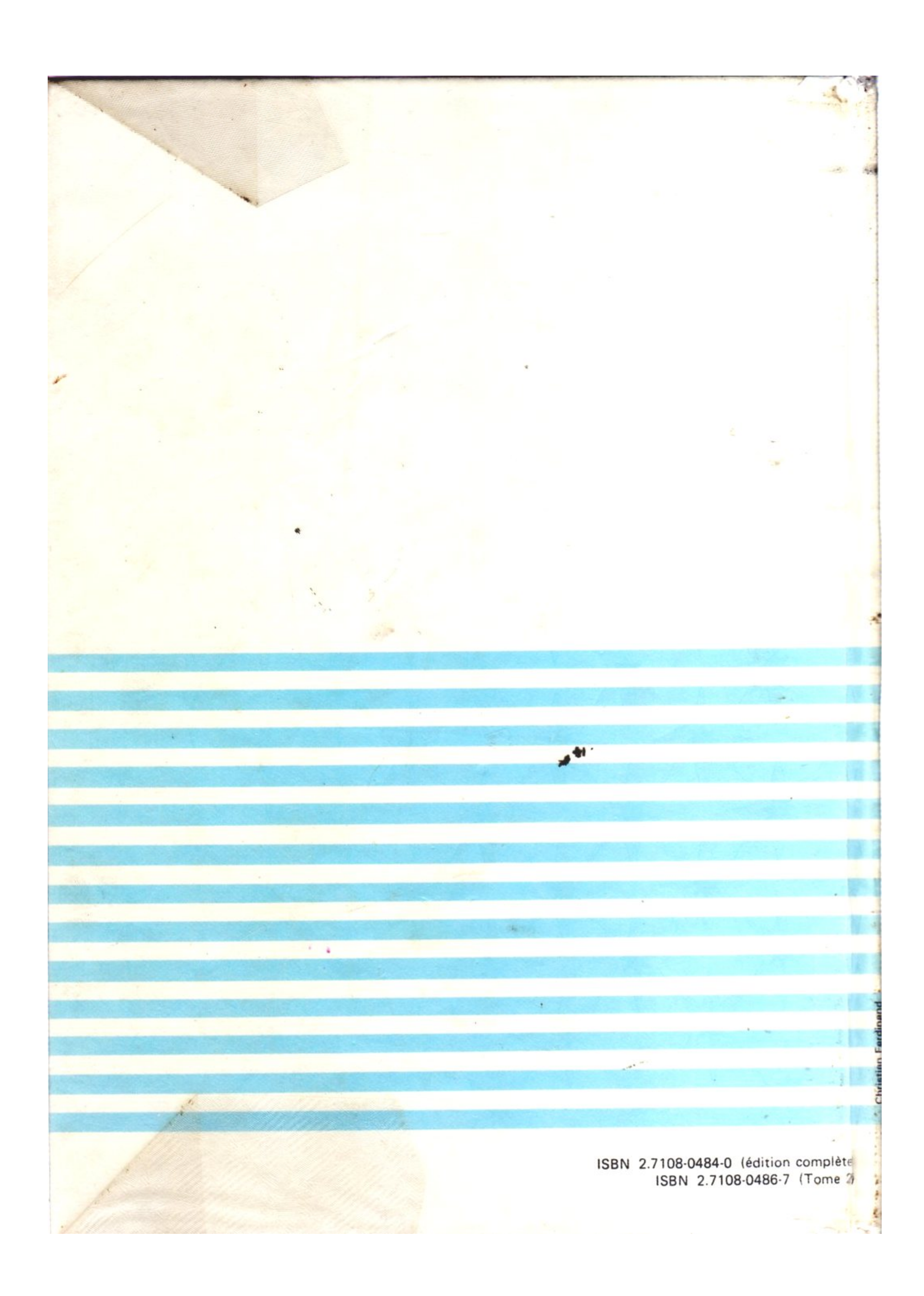
Imprimé à
l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE
B.P. 311
92506 RUEIL MALMAISON CEDEX
FRANCE

Dépôt légal :
1er trimestre 1986

Achevé d'imprimer en février 1986
N° d'ordre éditeur : 720



ISBN 2.7108-0484-0 (édition complète
ISBN 2.7108-0486-7 (Tome 2)



ISBN 2.7108-0484-0 (édition complète
ISBN 2.7108-0486-7 (Tome 2